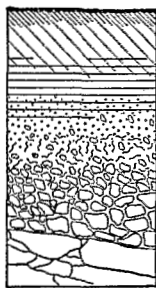


P. SEGALEN

L'ALUMINIUM DANS LES SOLS



OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ET TECHNIQUE OUTRE-MER



INITIATIONS - DOCUMENTATIONS TECHNIQUES N° 22

O.R.S.T.O.M
PARIS
1973

L'ALUMINIUM

DANS LES SOLS

P. SÉGALEN

*de l'Office de la Recherche Scientifique
et Technique Outre-Mer
Services Scientifiques Centraux
70-74, route d'Aulnay - 93-Bondy France*

La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants-droit ou ayants-cause, est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code Pénal.

Avant-propos

On a beaucoup écrit sur l'aluminium. L'auteur de cet ouvrage lui a consacré une étude attentive entre 1964 et 1972. Mais le nombre de documents est tellement grand qu'il n'a pas la prétention de les avoir tous lus et analysés. Il espère toutefois qu'aucun texte essentiel ne lui aura échappé et s'excuse par avance auprès des auteurs qui n'auraient pas été cités dans le texte ou dans la bibliographie.

Il faut signaler que certains sujets évoqués dans cet ouvrage ont déjà fait l'objet de longs développements ou de bibliographies extensives. Par exemple : sur l'altération, des livres entiers ont été écrits ; sur les relations du phosphore et de l'aluminium, sur le dosage de cet élément, les articles sont abondants et bien fournis. Il n'est pas possible de tout évoquer ici. Un effort particulier a été fait pour traiter des problèmes essentiels à travers les documents les plus récents. Certes, les plus anciens n'ont nullement perdu de leur intérêt, mais il est apparu utile de présenter les conceptions les plus récentes et de traiter les problèmes anciens à travers les idées modernes.

Il est d'usage, dans les ouvrages de ce genre, de citer au fur et à mesure, dans le texte, ou bien par un renvoi en bas de page les auteurs auxquels on se réfère. Cette pratique a pour inconvénient majeur de hacher la lecture pour peu que les références soient abondantes et elles le sont très souvent. Une autre présentation a été adoptée ici. Seuls, les auteurs particulièrement importants ou uniques sont cités dans le corps du texte ; les autres sont indiqués dans la marge en face du sujet examiné.

Les articles en langue allemande ou espagnole sont assez peu nombreux. Les textes en anglais sont, par contre, particulièrement abondants. L'essentiel des articles des grandes revues américaines, anglaises, japonaises et néerlandaises (dans la mesure où elles sont rédigées en anglais) a également été dépouillé. Les articles et ouvrages des scientifiques de langue russe n'ont pu être connus de l'auteur que grâce à la traduction en anglais de « Pochvovedenie » depuis 1958, par les soins de l'American Soil Science Society et celles effectuées par le centre de traduction de Jérusalem. Malheureusement, un certain nombre de textes importants antérieurs à 1958 n'ont pas été traduits et ne peuvent être connus que par des références ou des citations.

L'auteur tient à remercier toutes les personnes qui l'ont aidé dans les différentes étapes du travail. Tout d'abord, dans la recherche et la collecte des articles et renseignements de toute sorte, la contribution de Mlles H. AUBERT et M.H. PERROT a été particulièrement appréciée. J. et M. GAUTHEYROU ont rassemblé une abondante bibliographie sur les problèmes relatifs au dosage de l'aluminium. Une grande partie du chapitre 5 leur est due.

La dactylographie a été assurée avec célérité, efficacité et patience par Mmes HONORÉ, JOUBERT, MASCRET et MILLET.

Enfin, le texte une fois écrit et mis en ordre, a été soumis à la lecture critique de M. AUBERT, président du Comité Technique de Pédologie de l'ORSTOM et de MM. CHATELIN, COMBEAU, FAUCK et LAMOUROUX, pédologues de l'ORSTOM avec lesquels l'auteur a longuement discuté. Le Dr A. HERBILLON du laboratoire de Physico-Chimie Minérale à l'Université Catholique de Louvain a bien voulu faire part de ses observations. Tous les avis reçus ont été particulièrement appréciés et le texte en tient compte.

Enfin, il devait être mis un point final au texte. L'étude des documents parvenant au SSC de l'ORSTOM à Bondy a cessé en octobre 1972.

Table des matières

PREMIÈRE PARTIE

INTRODUCTION.....	13
CHAPITRE 1. QUELQUES CARACTÉRISTIQUES DES IONS ALUMINEUX.....	19
1.1. <i>Introduction</i>	19
1.2. <i>Caractéristiques de l'atome et des ions</i>	19
1.2.1. Valence et nombre de coordination	19
1.2.2. Complexation de l'aluminium	20
1.3. <i>Hydrolyse des ions Al^{3+}</i>	21
1.3.1. Données générales	21
1.3.2. Diagramme concentration/pH	22
1.3.3. Application à l'industrie chimique.....	22
1.3.4. Les ions hydroxylés, solvatation.....	23
1.3.5. Potentiel ionique	24
1.4. <i>Combinaison de l'aluminium avec la silice</i>	25
1.4.1. Situation du problème.....	25
1.4.2. Les différents modes envisagés.....	25
1.4.3. Les ions basiques	27
1.5. <i>L'ion aluminium dans les sols</i>	28
1.5.1. Les conditions d'existence de l'ion.....	28
1.5.2. Renouvellement de l'ion aluminium.....	29
1.5.3. La notion d'aluminium mobile	30
1.6. <i>Conclusions</i>	31
CHAPITRE 2. L'ALUMINIUM DANS LES PRODUITS NATURELS. MINÉRAUX CONSTITUTIFS DES ROCHES ET DES SOLS	33
2.1. <i>Introduction. Rappel de quelques notions fondamentales sur les structures des minéraux alumineux</i>	33
2.2. <i>Les produits amorphes</i>	34
2.2.1. Les oxydes et hydroxydes	34
2.2.2. Les silicates	35

2.3. Minéraux des roches dont les structures sont différentes de celles des minéraux des sols	37
2.3.1. Minéraux à aluminium tétracoordonné	37
2.3.2. Minéraux à aluminium hexacoordonné	39
2.4. Minéraux à structure phylliteuse présents dans les sols	41
2.4.1. Les structures phylliteuses à 4 et 3 couches : chlorites, micas et illites, vermiculites, montmorillonites, minéraux interstratifiés	42
2.4.2. Les structures phylliteuses à 2 couches : kaolinite et halloysite	52
2.5. Les structures à une couche	53
2.5.1. Les hydroxydes $\text{Al}(\text{OH})_3$	53
2.5.2. Les hydroxydes AlOOH	55
2.6. Les oxydes	57
2.7. Produits alumineux divers	57
2.8. Conclusions	59
CHAPITRE 3. MODE D'OBTENTION AU LABORATOIRE DES PRODUITS ALUMINEUX	61
3.1. Introduction	61
3.2. Synthèse des produits amorphes	61
3.2.1. Oxydes et hydroxydes	61
3.2.2. Gels alumino-siliceux	64
3.3. Synthèse des produits cristallisés	65
3.3.1. Hydroxydes de type $\text{Al}(\text{OH})_3$	65
3.3.2. Hydroxydes de type AlOOH	67
3.3.3. Hydroxydes mixtes	67
3.3.4. Conditions de stabilité des hydroxydes	68
3.3.5. Oxydes	68
3.3.6. Minéraux argileux 1/1 et 2/1	69
3.3.7. Minéraux argileux à couches d'aluminium intercalaire	72
3.3.8. Zéolites	74
3.3.9. Phosphates	74
3.4. Résultats fournis par l'altération artificielle des minéraux et des roches	75
3.4.1. Altération en circuit fermé	75
3.4.2. Altération en circuit ouvert	77
3.5. Conclusions	79
CHAPITRE 4. INFLUENCE DE L'ALUMINIUM SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS DU SOL ET SUR LE COMPORTEMENT DES VÉGÉTAUX	83
4.1. Introduction	83
4.2. L'aluminium et l'acidité du sol	84
4.2.1. Rappel de nos connaissances	84
4.2.2. Formes de l'aluminium adsorbé	86
4.2.3. L'aluminium et l'échange de cations dans les sols acides	86
4.2.4. Mesure de l'acidité du sol et de l'aluminium	87

4.3. Influence de l'aluminium du sol sur le développement des végétaux.....	88
4.3.1. Doses toxiques de l'aluminium	88
4.3.2. Plantes sensibles à l'aluminium	89
4.3.3. Parties de la plante affectées par la toxicité.....	89
4.3.4. Causes physiologiques de la toxicité.....	90
4.3.5. Lutte contre la toxicité aluminique.....	91
4.3.6. Effet bénéfique de l'aluminium sur les végétaux.....	92
4.3.7. Quelques effets particuliers de l'aluminium du sol sur les végétaux..	93
4.4. Relations entre l'aluminium et les ions phosphoriques.....	93
4.4.1. Les différents phosphates alumineux du sol et leurs caractéristiques..	94
4.4.2. Réactions des phosphates avec l'aluminium échangeable ou facilement extractible	95
4.4.3. Réaction des phosphates avec les hydroxydes d'aluminium.....	95
4.4.4. Réaction des phosphates avec les minéraux argileux et les allophanes	96
4.4.5. Influence de l'aluminium sur le comportement des phosphates dans divers sols	99
4.4.6. Moyens de lutte contre la rétrogradation de l'acide phosphorique	99
4.4.7. Extraction du phosphore lié à l'aluminium.....	100
4.5. Autres effets de l'aluminium sur les sols	101
4.5.1. Influence de l'aluminium sur la capacité d'échange et la surface spécifique.....	101
4.5.2. L'aluminium et la matière organique.....	102
4.5.3. Fixation de sulfates	102
4.5.4. Fixation du Bore.....	103
4.6. Conclusions	103
CHAPITRE 5. EXTRACTION, SÉPARATION ET DOSAGE DE L'ALUMINIUM DU SOL.....	105
5.1. Introduction.....	105
5.2. Extraction de l'aluminium.....	106
5.2.1. L'aluminium total	106
5.2.2. L'alumine libre	108
5.2.3. L'aluminium extractible	109
5.2.4. L'aluminium échangeable	110
5.2.5. L'aluminium complexé	111
5.3. Séparation de l'aluminium	111
5.3.1. Précipitation de l'aluminium	111
5.3.2. Maintien en solution de l'aluminium	112
5.3.3. Séparation par électrolyse	112
5.3.4. Séparation par échange d'ions	112
5.3.4.1. Sur résines cationiques	113
5.3.4.2. Sur résines anioniques	113
5.4. Dosage de l'aluminium	114
5.4.1. Dosages par gravimétrie : ammoniaque, benzoate d'ammonium, oxine	114
5.4.2. Dosages par titrimétrie : acidimétrie, complexométrie, bromatométrie	116
5.4.3. Dosages par spectrométrie d'absorption	118
5.4.3.1. Colorimétrie : aluminon, eriochrome cyanine R, chromazurol S, xylénol orange, oxine, ferron, 5-thio cyano-8-hydroxy-quinoleine, morin, alizarine, haematoxyline, stilbazo	118

5.4.3.2. Absorption atomique	124
5.4.3.3. Absorption dans l'infrarouge	125
5.4.4. Dosages par spectrométrie d'émission	125
5.4.4.1. Spectrophotométrie de flamme	125
5.4.4.2. Spectrométrie d'arc et étincelle	125
5.4.4.3. Spectrographie par émission X ; fluorescence X	125
5.4.4.4. Spectrophotométrie par fluorescence ; fluorimétrie	126
5.4.5. Autres méthodes physiques ou physico-chimiques	127
5.4.5.1. Méthodes radiométriques : activation de neutrons	127
5.4.5.2. Méthodes chromatographiques	128
5.4.5.3. Méthodes polarographiques	128
5.4.5.4. Méthodes potentiométriques, ionométriques	129
5.4.5.5. Méthodes conductimétriques	129
5.4.5.6. Méthodes calorimétriques	129
5.5. Conclusions	129

DEUXIÈME PARTIE

INTRODUCTION	132
CHAPITRE 6. L'ALTÉRATION DES MINÉRAUX ET DES ROCHES	133
6.1. Introduction	133
6.2. Généralités sur l'altération	135
6.2.1. Les agents de l'altération	135
6.2.2. Les processus de l'altération, oxydation, chéluviation, hydrolyse	136
6.2.3. Les facteurs qui influencent l'altération	139
6.3. L'altération de quelques roches	142
6.3.1. Les mécanismes de désagrégation	142
6.3.2. L'altération chimique	143
6.4. Les zones d'altération	146
6.4.1. Définitions sur les zones d'altération	146
6.4.2. Quelques exemples de zones d'altération	148
6.4.3. Caractérisation numérique du type d'altération	150
6.5. Conclusions	152
CHAPITRE 7. ALTÉRATION DES MINÉRAUX ALUMINEUX	155
7.1. Généralités sur l'altération des minéraux alumineux	155
7.2. Altérations des minéraux constitutifs des roches	156
7.2.1. Altération des feldspaths	156
7.2.2. Altération des micas	159
7.2.3. Altération des autres minéraux	160

7.3. <i>Altération des minéraux secondaires du sol</i>	161
7.3.1. Différences entre zone d'altération et reste du profil	161
7.3.2. Influence des facteurs biotiques sur l'altération des minéraux	163
7.3.3. Transformations subies par les matériaux amorphes	165
7.3.4. Transformations des minéraux 2/1 entre eux	166
7.3.5. Passage des minéraux 2/1 aux minéraux 1/1 et des minéraux 1/1 aux hydroxydes	169
7.3.6. Kaolinite ou gibbsite	172
7.3.7. Transformation des hydroxydes entre eux	175
7.3.8. Séquences d'altération complexes	175
7.4. <i>Conclusions</i>	176
CHAPITRE 8. LES PRODUITS ALUMINEUX DANS DIFFÉRENTES CATÉGORIES DE SOLS	179
8.1. <i>Introduction. Mode de définition des différents milieux naturels</i>	179
8.2. <i>Le milieu polaire</i>	181
8.2.1. Présentation du milieu	181
8.2.2. Tendances de la pédogenèse	183
8.2.3. Le sort de l'aluminium	184
8.3. <i>Le milieu tempéré</i>	184
8.3.1. Caractéristiques du milieu	184
8.3.2. Quelques sols importants	187
A. Les podzols	187
B. Les sols brunifiés	189
C. Les chernozems	190
D. La gibbsite dans les sols du milieu tempéré	192
8.4. <i>Le milieu méditerranéen (ou xérothérique)</i>	193
8.4.1. Présentation du milieu	193
8.4.2. Les tendances de la pédogenèse	194
8.4.3. Le sort de l'aluminium	194
8.5. <i>Le milieu subtropical</i>	195
8.5.1. Présentation du milieu	195
8.5.2. Les sols et leur contenu minéral	196
8.5.3. Origine des minéraux alumineux	196
8.6. <i>Le milieu tropical</i>	197
8.6.1. Présentation du milieu	197
8.6.2. Quelques tendances importantes de la pédogenèse	199
Sols ferrallitiques	199
Sols ferrugineux tropicaux	200
Solonetz solodisés	200
Vertisols	201
8.6.3. Le sort de l'aluminium	201
8.7. <i>Le milieu équatorial</i>	201
8.7.1. Présentation du milieu	201
8.7.2. Les grandes catégories de sols	202

8.7.3. Dynamique de l'aluminium	203
8.7.4. Le sort de l'aluminium	204
8.8. <i>Les milieux désertiques</i>	205
8.9. <i>Conclusions</i>	205
CHAPITRE 9. L'ACCUMULATION DES PRODUITS ALUMINEUX. LE PROBLÈME DES BAUXITES	209
9.1. <i>Introduction</i>	209
9.2. <i>Les sols riches en alumine associés à des matériaux non calcaires</i>	210
9.2.1. Les sols à hydroxydes diffus	210
9.2.2. Les sols à hydroxydes indurés	211
9.2.3. Les sols à cuirasses	213
9.2.4. Les formations dérivées	216
9.3. <i>Les formations alumineuses associées au calcaire</i>	217
9.3.1. Aspect morphologique	218
9.3.2. Genèse	219
9.3.2.1. Genèse par éluviation	220
9.3.2.2. Genèse par allochtonie	222
9.3.2.3. Genèse par érosion de sols	224
9.4. <i>Répartition géographique des bauxites</i>	226
9.5. <i>Conclusions</i>	230
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	233
BIBLIOGRAPHIE	241
INDEX	275

PREMIÈRE PARTIE

Introduction

Elément	% en poids	% en volume	% sous forme d'oxyde
O	46,60	0,86	
Si	27,72	93,77	59,4
Al	8,16	0,47	15,4
Fe	5,00	0,43	3,1
Ca	3,63	1,03	7,1
Na	2,83	1,32	3,1
K	2,59	1,83	3,1
Mg	2,09	0,29	4,2

TABLEAU 1. — Valeur de CLARKE, 1959, pour les principaux éléments constitutifs de l'écorce terrestre.

Roche	Al ₂ O ₃ %
Anorthosites	26 - 32
Syenite néphélinique	15 - 25
Schistes	20 - 22
Argiles	20 - 40
Bauxites	45 - 60

TABLEAU 2. — Teneurs de quelques roches riches en alumine et susceptibles d'être exploitées comme source d'aluminium.

Le nom « d'aluminium » paraît assez ancien et utilisé pour la première fois par GUYTON de MORVEAU (1737-1816) (1); puis par LAVOISIER qui le cite parmi les trente éléments connus en 1789. C'est au début du 19^e siècle, grâce aux travaux du Danois OERSTED, que le métal est isolé pour la première fois.

Pourtant, l'aluminium est très répandu dans l'écorce terrestre. La teneur indiquée par GOLDSCHMIT est de 8,82 %, tandis que CLARKE donne 8,16 % (tableau 1).

La teneur moyenne des roches sédimentaires est de 7,4 %, celle des roches magmatiques 8,2 %. Les roches les plus riches en aluminium sont les gabbros avec 8,9 %; les granites, par suite de l'abondance du quartz sont moins riches avec 7,3 %. Les roches cristallines les plus pauvres sont les péridotites avec 2,1 %. Dans les roches sédimentaires, on a : 2,5 à 4,2 % pour les roches riches en quartz (sables, grès, arkoses); 7,8 à 8,9 % pour les schistes; 0,4 à 1,3 % pour les calcaires.

Dans les sols, l'aluminium est présent essentiellement sous forme de minéraux argileux et d'hydroxydes.

Voici les teneurs en alumine de quelques roches dont on peut envisager l'exploitation, suivant l'intérêt économique du moment (tableau 2).

Les teneurs en alumine de quelques constituants alumineux du sol sont données par le tableau 3.

Constituant	Al ₂ O ₃ %	Constituant	Al ₂ O ₃ %
Vermiculite	11 - 20	Allophane	30 - 40
Chlorite	7 - 25	Kaolinite	39,5
Illite	20 - 29		
Montmorillonite et Beidellite	19 à 28	Gibbsite	65,5
		Boehmite et Diaspore	85,0

TABLEAU 3. — Teneurs en alumine des principaux constituants alumineux du sol.

(1) P. PASCAL. *Nouveau Traité de Chimie Minérale*. Le tome VI « L'aluminium » est dû à TRAMBOUZE, 1961

COULOMB, 1952.

En raison de son faible poids atomique, 27, de ses combinaisons nombreuses avec la silice, et d'autres métaux de poids atomique modéré comme le sodium et le potassium, l'aluminium est un des constituants majeurs du « sial » qui, d'après les géologues et physiciens du globe, constitue l'élément essentiel de la partie supérieure de l'écorce terrestre. A une profondeur plus grande, la silice et l'aluminium sont associés à un métal plus léger, le magnésium, mais aussi à d'autres plus lourds comme le calcium et le fer, pour constituer le « sima », tandis qu'en grande profondeur dominent les métaux lourds.

L'aluminium, abondant avec le silicium dans la partie supérieure de l'écorce terrestre, est aussi abondant dans les sols qui dérivent des roches, par altération, que dans les roches elles-mêmes.

Le métal aluminium aurait donc dû être connu et isolé un des premiers. En raison de la très grande difficulté de rompre ses combinaisons avec la silice, et surtout avec l'oxygène, il a fallu mettre en œuvre une forme d'énergie, nouvelle à l'époque de la découverte, pour réaliser sa préparation industrielle et ce n'est qu'assez récemment, lorsque celle-ci a pu être obtenue à très bon marché, que le métal a pris un essor considérable.

Les premiers travaux de OERSTED, WÖHLER, SAINTE CLAIRE DEVILLE utilisaient en vue de la séparation de l'aluminium le déplacement du métal par un alcalin. Pour obtenir des quantités suffisantes de métal afin d'en aborder l'étude, on traita d'abord du chlorure d'aluminium par le potassium puis par le sodium. C'est sur ce principe que SAINTE CLAIRE DEVILLE installa, en 1854, sa première usine de préparation de l'aluminium. Le procédé était trop coûteux et n'eut pas de suite.

Dès 1854, DAVY montra qu'on pouvait obtenir le métal par électrolyse de sels. BUNSEN et, de nouveau, SAINTE CLAIRE DEVILLE, obtinrent de l'aluminium en électrolysant le chlorure d'aluminium dont on abaissait le point de fusion en y ajoutant du chlorure de sodium.

Le métal, ainsi préparé, demeurait encore fort cher. Une étape considérable fut franchie lorsqu'en 1886, à peu près simultanément, HALL aux USA et HEROULT en France, découvrirent que la cryolithe (AlF_6Na_3) abaissait notablement le point de fusion de l'alumine et permettait l'électrolyse de l'oxyde, à faible température et sous un voltage bas. Des gisements de minerais à teneur élevée furent découverts un peu partout dans le monde. Ces découvertes jointes au prix de plus en plus faible de l'énergie électrique permirent une application généralisée du procédé de HALL et HEROULT qui est, à peu de choses près, en usage encore partout et permet la fabrication d'aluminium à des coûts très bas.

La recherche et l'obtention de l'aluminium ont été à la base de progrès considérables dans la connaissance des propriétés de l'aluminium et de ses dérivés. Mais, ce n'est pas le métal qui intéresse le pédologue en premier lieu, mais bien les produits qui le renferment dans l'écorce terrestre et surtout dans le sol. Deux grandes catégories de minéraux sont présents : les minéraux primaires, constitutifs de la plupart des roches du « sial » et du « sima » et généralement bien cristallisés, les minéraux secondaires, provenant de la transformation des précédents sous l'influence d'agents tels que l'eau, la température, la pression, les substances organiques. Ces minéraux secondaires sont beaucoup plus finement cristallisés et constituent des roches sédimentaires parmi lesquelles schistes, argiles et bauxites sont les plus riches en alumine.

Les minéraux primaires alumineux sont essentiellement les constituants des roches mères dites « acides » en raison de leur forte teneur en silice et

« leucocrates » d'après leur couleur claire. Feldspaths, feldspathoïdes, micas sont les plus fréquemment observés. L'aluminium est encore présent dans des minéraux de roches « basiques » et « mélanocrates » tels que plagioclases calciques et certains amphiboles et pyroxènes. Il est totalement absent de minéraux tels que certains pyroxènes, les périclites, etc., lorsqu'il existe dans ces minéraux primaires, l'aluminium est engagé dans des combinaisons cristallines très cohérentes et est lié, par l'intermédiaire d'oxygène, à des silicium, potassium, sodium, calcium, magnésium. Dans certains minéraux (sillimanite, andalousite, disthène) l'aluminium n'est lié qu'à des silicium. L'énergie à mettre en œuvre pour rompre ces combinaisons et en extraire le métal est trop forte, pour que dans des conditions économiques normales, on songe à s'adresser à l'un d'entre eux comme source d'aluminium. On préfère se tourner vers d'autres produits, provenant de l'altération des précédents sous l'influence des actions météoriques et remaniés ou concentrés par les agents naturels. Ce sont les argiles et les bauxites.

Les argiles sont constituées de silicates d'aluminium et d'autres métaux, hydratés. Leur variété est grande. Il s'agit de minéraux de nature fibreuse ou phylliteuse dont les caractéristiques, la genèse, les gisements ont été détaillés dans divers ouvrages récents de GRIM, de CAILLERE et HENIN, et de MILLOT. Un certain nombre de ces minéraux argileux sont présents dans les sols ou prennent naissance au cours de la pédogenèse et varient en fonction de celle-ci. Il en sera question au cours de cet ouvrage. Ces argiles ont un double intérêt dans la pratique industrielle car elles servent de matière première à deux branches particulièrement développées : celles de la céramique et des ciments. Leur très grand développement fait que d'innombrables travaux leur ont été consacrés.

Une autre catégorie de produits est constituée par les oxydes et hydroxydes d'aluminium. En 1821, BERTHIER découvrait près du village des Baux en Provence un produit alumineux qui se révéla être un hydroxyde d'aluminium associé à des impuretés siliceuses et ferrugineuses. Dès 1845, DUFRENOY officialisait le produit en lui donnant le nom de « bauxite ». On devait, par la suite, découvrir à travers le monde, des gisements considérables, assez différents quant à la constitution et la genèse, mais ayant en commun la caractéristique de contenir des hydroxydes, en quantité suffisante pour être exploités comme matière première par l'industrie de l'aluminium.

Un certain nombre de ces hydroxydes d'aluminium, recherchés par l'industrie minière, s'avèrent être également des constituants importants des sols, en particulier des sols tropicaux.

Par conséquent, certains minéraux alumineux des roches, recherchés par les mineurs et les industriels, dans des buts tout à fait différents, se sont révélés être les mêmes que ceux que l'on trouve dans les sols. On a, par ailleurs, cherché à synthétiser les uns ou les autres en raison de l'intérêt que certains d'entre eux présentaient pour l'industrie chimique (catalyseurs par exemple) ou bien pour mieux comprendre leur genèse ou leurs propriétés. Il va de soi que la pédologie a grandement profité des progrès accumulés grâce aux chercheurs qui se sont succédé depuis les premiers « inventeurs » du métal et de ses dérivés.

Le rôle fondamental de l'aluminium dans les sols a été reconnu, à la fois en raison des teneurs qu'on y observe (de 5 à 35 %) et de l'importance qu'il revêt dans la caractérisation et dans la classification. JACKSON a indiqué qu'il considérait ce métal comme le « principe unificateur » des sols. L'aluminium intervient dans l'altération des minéraux et des roches, dans la compo-

GRIM, 1953, 1962.
CAILLERE et HENIN, 1964.
MILLOT, 1964.

BERTHIER, 1821.

DUFRENOY, 1837.

JACKSON, 1963.

VOLOBUYEV, 1962

PEDRO, 1964 et suiv

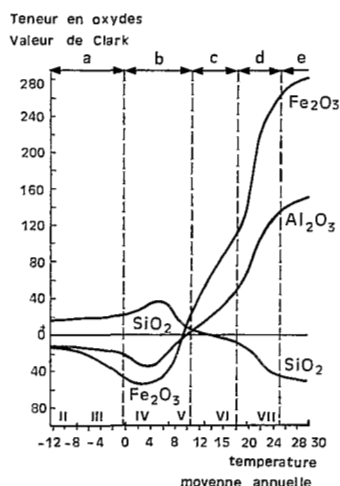


FIG. 1. — Teneur en aluminium des sols dans quelques grandes zones climatiques d'après VOLOBUYEV (1962).

Valeurs du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
(a) 8,4 à 11,0 - (b) 7 à 14 - (c) 7 à 4 -
(d) 4,0 à 2,2 - (e) moins de 2,2.

sition des produits colloïdaux, dans l'acidité du sol et le chaulage, la fixation des anions, la structure, sans oublier les cycles géochimiques majeurs à la surface du globe.

Les variations des teneurs en aluminium dans les grandes catégories de sols sont importantes et VOLOBUYEV a comparé les teneurs en cet élément aux températures moyennes annuelles qui permettent d'ordonner les sols suivants : sols de tundra, sierozems, chernozems, podzols, sols cinnamomiques ou marrons. Il observe d'abord une diminution marquée de l'aluminium, suivie d'une augmentation très forte pour les températures supérieures à 12°, parallèlement à celle du fer ; tandis que les variations de la silice étaient à l'inverse, d'abord croissantes, puis décroissantes (fig. 1). Ce graphique met en évidence le fait que dans les régions froides et tempérées la silice l'emporte sur l'alumine dans les sols, tandis que dans les régions chaudes (et humides) l'aluminium l'emporte sur la silice.

Sur un plan qualitatif, PEDRO attire, lui aussi, l'attention non seulement sur l'aluminium mais encore sur la silice qui lui est associée. Il distingue sur toute l'étendue du globe quatre zones où les processus fondamentaux sont : allitisation (accumulation d'hydroxydes seuls), monosiallisation (formation et accumulation de kaolinite), bisiallisation (formation de minéraux argileux 2/1), podzolisation (accumulation de silice libre). Par la suite, il ajoutera l'hémisiallisation qui correspond à la formation de produits amorphes de type allophane. Les divisions présentées par PEDRO seront discutées ultérieurement. Mais, déjà, on peut considérer comme fondamentale la distinction entre les sols à minéraux 1/1 et ceux à minéraux 2/1. Les milieux pédologiques sont trop complexes pour que des matériaux à constituants uniques où la silice ou l'alumine aient pu se concentrer prennent une importance géographique considérable.

Par conséquent, l'aluminium apparaît bien comme un élément de référence particulièrement valable dans l'étude des sols, puisqu'il est très rare de trouver un matériau originel ou un sol absolument dépourvu d'aluminium (on peut citer des quartzites, des calcaires très purs et encore des péridotites). L'étude de cet élément, de ses combinaisons, de son comportement dans les sols apparaît de nature à aider la compréhension de certaines caractéristiques et propriétés. C'est dans cet esprit que le présent ouvrage a été rédigé.

L'aluminium est, comme le fer, un des éléments fondamentaux du sol. Ses composés sont cependant très discrets, puisqu'aucun ne présente les couleurs vives, jaunes, rouges ou vertes des produits ferrugineux. Ils n'ont rien qui attire l'œil et souvent, sur le terrain, il en faut une très grande abondance pour qu'on arrive à identifier avec certitude un constituant alumineux déterminé. Il n'y a pas de test commode d'identification (comme celle des carbonates avec l'acide) pour suppléer au manque de caractères apparents.

Outre l'absence de couleur de ses composés, l'aluminium contrairement au fer, n'est pas sensible aux variations du potentiel d'oxydo-réduction et son comportement devant les variations de la réaction du milieu est également fort différent. Son affinité pour la silice est très importante et les combinaisons alumino-siliceuses sont non seulement variées mais représentent les constituants les plus abondants des sols. Comme ceux du fer, les hydroxydes d'aluminium sont recherchés par les mineurs et les exploitations ne se comptent plus.

La présence d'aluminium, sous des formes variées, confère aux sols des propriétés particulières. Il est responsable en grande partie de l'acidité ;

il influe sur les comportements d'autres éléments comme le phosphore ; dans certains cas sa présence est toxique pour les végétaux.

L'aluminium est présent dans une grande variété de minéraux constitutifs des roches. Leur altération permet d'approvisionner très largement les sols. Les nouveaux produits formés constituent souvent l'essentiel ou tout au moins, une grande partie, de la matière minérale des sols. Mais ces constituants sont nettement influencés par les conditions bio-climatiques de la pédogenèse et les modes d'apparition des produits alumineux et leur répartition dans les grandes catégories de sols est certainement une des études les plus passionnantes de la pédologie.

D'ailleurs, après avoir appartenu à des structures très compliquées, s'être associé à des métaux alcalins, alcalino-terreux, après avoir influencé le comportement des sols, l'aluminium s'oriente graduellement vers la simplicité et l'inertie. Les constituants ne sont plus alors qu'une charge. Ils s'accumulent dans les sédiments et les paysages et n'attendent plus que le coup de marteau du prospecteur et la pelle du mineur.

S'il leur échappe, il ne pourra éviter l'intervention inexorable de l'érosion qui le ramènera vers les profondeurs où il participera de nouveau à l'élaboration des matériaux constitutifs de l'écorce terrestre.

Mais il est juste de signaler que, si l'aluminium apparaît comme un des constituants majeurs des roches et des sols, l'importance qu'il revêt dans les plantes et les animaux est singulièrement réduite.

HUTCHINSON, 1943, 1945.

Certes, quelques plantes se comportent comme de remarquables accumulateurs d'aluminium, mais dans l'ensemble, les teneurs en aluminium des plantes sont faibles (0,02 % de la matière sèche, avec 0,002 % de la totalité de la plante vivante). L'étude de son rôle physiologique fait apparaître que, si de très faibles quantités sont indispensables au développement des végétaux, un léger excès se chiffrant à quelques parties par millions sous une forme facilement déplaçable se révèle toxique pour un grand nombre d'espèces.

MEUNIER, 1936.

Chez les animaux, l'aluminium présent dans les tissus l'est à des taux encore plus faibles (0,5 ppm) alors que les aliments en contiennent quarante fois plus. Le foie est l'organe qui en renferme le plus. Le rôle du métal dans certaines réactions enzymatiques apparaît démontré ; mais jusqu'à présent on n'a pas pu mettre en évidence des symptômes de déficience en aluminium chez les mammifères.

Par conséquent, si l'alumine est relativement abondante dans l'ensemble de l'écorce terrestre, les teneurs dans la matière vivante végétale ou animale sont très faibles (bien que le transit par cette matière vivante puisse jouer un rôle important). C'est dans le sol que se produit une accumulation notable de l'élément envisagé. C'est bien là que l'étude sera la plus utile et fructueuse.

Quelques caractéristiques des ions alumineux

1.1. INTRODUCTION

Avant d'aborder l'étude des différents constituants alumineux, il est utile d'envisager les divers comportements de l'aluminium en solution. Les ions seront d'abord examinés en fonction des conditions qui déterminent leur passage aux hydroxydes. Les intermédiaires hydroxylés plus ou moins polymérisés seront passés en revue. Les combinaisons du métal avec l'oxygène et surtout avec la silice, la possibilité d'existence d'ions basiques et leur rôle dans la synthèse de minéraux argileux feront l'objet d'un paragraphe particulier. Enfin, on examinera les possibilités de déplacement de l'aluminium dans le sol.

1.2. CARACTÉRISTIQUES DE L'ATOME ET DES IONS

Passage du métal à l'ion	F.e.m. en volts
K \rightarrow K ⁺ + e ⁻	-2,92
Na \rightarrow Na ⁺ + e ⁻	-2,71
Mg \rightarrow Mg ²⁺ + 2 e ⁻	-2,34
Al \rightarrow Al ³⁺ + 3 e ⁻	-1,67
Mn \rightarrow Mn ²⁺ + 2 e ⁻	-1,05
Fe \rightarrow Fe ²⁺ + 2 e ⁻	-0,44

TABLEAU 4. — Passage du métal à l'ion et force électromotrice à mettre en œuvre pour réaliser le passage de métal à ion de quelques éléments usuels des sols.

PAULING, 1966.

L'aluminium est situé, dans la classification périodique des éléments, dans la colonne III B entre le bore et le gallium ; dans la deuxième ligne horizontale, il est situé entre le magnésium et le silicium. Son numéro atomique est 13 ; sa masse atomique relative, calculée par rapport à $^{12}_6\text{C}$, est 26,9815. Dans les produits qui intéressent les sols, on adoptera 27.

1.2.1 Le noyau de l'atome comporte 13 protons et 14 neutrons. Autour de ce noyau gravitent 13 électrons périphériques, se répartissant de la manière suivante : couche K, 2 ; couche L, 8 ; couche M, 3. Le départ des trois électrons de la dernière couche confère à l'élément la *valence* 3. Contrairement à ce qui se passe pour le fer, cette valence est unique. Le potentiel à mettre en œuvre pour assurer l'enlèvement de ces électrons est 1,67 V (tableau 4). On peut donc dire, d'emblée que l'aluminium ne donnera pas lieu à des comportements différents suivant qu'il sera placé en milieu aérobie ou anaérobie.

La formation de complexes de coordination s'accompagne de la mise en place sur la couche M de neuf électrons supplémentaires de manière à saturer cette couche à 12 électrons.

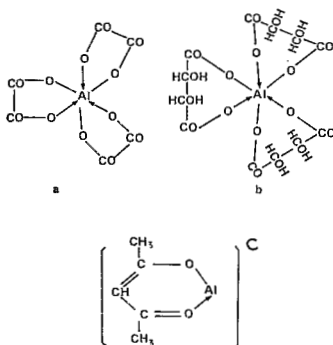


FIG. 2. — Chélates d'aluminium obtenus avec diverses substances organiques. (a) acide oxalique - (b) acide tartrique - (c) acétylacétone.

SMITH et BAILEY, 1963.

BRINDLEY et YOEUELL, 1951.

LÉONARD *et al.*, 1964, 1967.

CLOOS *et al.*, 1969.

STEINBERG, 1970.

Le nombre de coordination de l'aluminium est de 4 ou 6 suivant les cas. L'ion Al^{3+} a pour rayon 0,50 Å, ce qui donne pour le rapport $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$ la valeur 0,4. Les conditions de stabilité que l'on peut calculer pour un tétraèdre correspondent à un rapport cation/anion de 0,22 à 0,41 ; pour un octaèdre, le rapport correspondant est 0,41 à 0,64. Ces valeurs indiquent donc que, pour l'aluminium, le tétraèdre et l'octaèdre sont possibles. L'ion Al^{3+} existe en position tétraédrique, dans un grand nombre de minéraux primaires comme les feldspaths où Al prend la place de Si dans les structures tridimensionnelles. Il existe, par contre, en position octaédrique dans un grand nombre de minéraux secondaires qui résultent de la transformation à la surface du globe des minéraux primaires. L'aluminium est en position octaédrique dans les hydroxydes comme la gibbsite ou la boehmite, dans des minéraux argileux comme la kaolinite. Dans la plupart de ces minéraux, les octaèdres sont disposés suivant des plans.

Un certain nombre de minéraux ont des aluminium en position tétra et octaédrique. Il existe deux types d'aluminium, soit dans les plans où dominent les tétraèdres de silice, soit dans les plans d'octaèdres. C'est le cas de certains minéraux comme les chlorites ou les micas chez lesquels il existe des Al tétracoordonnés et hexacoordonnés.

La moyenne des distances entre les centres de Si et O dans les tétraèdres est de l'ordre de 1,61 Å dans les réseaux tridimensionnels comme les feldspaths, tandis qu'elle atteint 1,63 Å dans les tétraèdres isolés. Lorsque Al remplace Si dans les tétraèdres, la distance entre Al et O est comprise entre 1,75 et 1,80 Å. Il y a donc une légère déformation du réseau lorsqu'un aluminium se substitue à un silicium.

La principale source d'aluminium des sols étant constituée par les feldspaths et feldspathoïdes, on considère qu'un des éléments essentiels de l'altération des minéraux primaires consiste dans le passage de Al^{IV} à Al^{VI} . Si certains minéraux argileux, comme les smectites ont encore des Al^{IV} , on peut considérer que les conditions de genèse de ces minéraux sont beaucoup moins brutales que celles de la kaolinite où tous les aluminium sont hexacoordonnés.

Estimation de Al^{IV} et Al^{VI} dans un édifice. Les deux types d'aluminium peuvent être différenciés par leur vitesse de dissolution dans les acides. Dans une chlorite où existe Al^{VI} dans la couche octaédrique, et Al^{IV} dans la couche tétraédrique, l'aluminium octaédrique se dissout rapidement tandis que l'aluminium tétraédrique passe en solution beaucoup plus lentement ; la courbe de dissolution montre un changement de pente très net. Le fer, le magnésium et l'eau (des hydroxydes) sont solubilisés à peu près comme l'aluminium octaédrique. Après le départ des Al^{VI} , l'édifice a un comportement de substance amorphe bien qu'il subsiste des ensembles Si—O—Al.

Une autre technique pour apprécier la coordinence de l'aluminium fait appel à la fluorescence x. Les positions de la raie $K\alpha$ de l'aluminium IV et VI diffèrent de 0,06°. Cette méthode a été largement utilisée par LÉONARD *et al.* dans des études de produits synthétiques pour l'étude des allophanes. STEINBERG, appliquant la méthode à des produits naturels, signale que le rapport $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}}$ mesuré ne coïncide pas avec le rapport calculé avec les formules établies après analyse chimique. Cette différence est attribuée à des lacunes dans certaines couches.

1.2.2 Complexation de l'aluminium

L'aluminium est, comme le fer, susceptible d'entrer dans des combinaisons où des propriétés habituelles de l'ion sont effacées. Un certain nombre d'anions

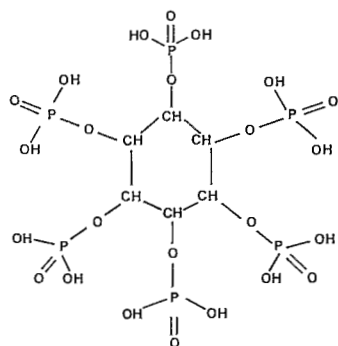


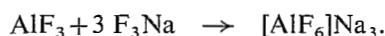
FIG. 3. — Formule développée de l'acide phytique (d'après SAINI, 1966), montrant l'abondance des groupements hydroxyle susceptibles de participer à la chélation de l'aluminium.

SAINI, 1966.
GAPONENKOV et SHATSMAN, 1964.
ADACHI, 1964.
PAULI, 1966.

sont susceptibles de former autour de Al un édifice, généralement octaédrique ; l'anion est alors réuni à ce métal par des liaisons de covalence.

Les électrons périphériques des anions viennent saturer la couronne externe de Al qui perd ainsi ses propriétés ioniques habituelles.

Les complexes où intervient l'aluminium sont constitués à partir d'anions simples sans liaison entre eux, comme l'ion F^- , de manière à former l'anion $[AlF_6]^{3-}$



Dans ce complexe, $[AlF_6]^{3-}$ se comporte comme un tout, mais les donneurs d'électrons sont séparés entre eux.

Les chélates sont des complexes où les donneurs d'électrons sont reliés entre eux. Les chélates appartiennent généralement aux produits organiques. Un certain nombre de molécules, ayant côte à côte des fonctions acide, alcool, phénol, etc., sont susceptibles de constituer avec l'aluminium des chélates dont certains sont utilisés en analyse. Un chélate bien connu est celui qui est réalisé par l'alizarine ou l'alizarine sulfonée avec l'aluminium (cf. chap. 5). La laque ainsi obtenue est utilisée dans la recherche et le dosage de l'aluminium. Bien d'autres produits organiques (comme l'acide oxalique citrique ou tartrique) sont également susceptibles de donner lieu à la formation de chélates, solubles dans des solvants comme le chloroforme, le tétrachlorure de carbone (fig. 2).

Dans les produits naturels, un certain nombre ont une formule plus ou moins compliquée (certains acides uroniques, acides aminés, acides organophosphorés, etc.). Les nombreuses fonctions acides de l'acide phosphorique sont susceptibles de former des chélates. C'est le cas de l'acide phytique (fig. 3). Des polysaccharides peuvent jouer ce rôle. Des complexes entre l'aluminium et les acides uroniques (galacturonique par ex.) sont considérés comme analogues à ceux obtenus avec l'acide fulvique, susceptible de former des fulvates d'aluminium plus solubles que ceux de fer.

L'aluminium est ainsi inclus dans des produits solubles stables aux pH où l'ion d'aluminium précipite habituellement sous forme d'hydroxyde. Ceci peut aider à comprendre certains déplacements de cet élément.

Enfin, l'aluminium peut subir un véritable « emprisonnement moléculaire » ou clathrate. L'aluminium est enfermé dans de véritables « cages » de 4 à 10 Å constituées par de grosses molécules organiques. Dans ce cas, également, des déplacements d'aluminium sont possibles.

1.3. HYDROLYSE DES IONS Al^{3+}

1.3.1. Données générales

MAGISTAD, 1925.

L'étude des conditions d'existence et de stabilité des ions en fonction du pH permet de constater trois zones très différentes (fig. 4). La première, en milieu très acide, correspond à l'existence de l'ion Al^{3+} , la seconde depuis pH 4,5 jusqu'à pH 9,0, correspond à la zone de précipitation de l'hydroxyde, la troisième à partir de pH 9,0 correspond à l'ion AlO_2^- (ou $Al(OH)_4^-$). Ces trois zones sont étudiées successivement, avec un accent particulier sur le passage de la première à la seconde ; les répercussions sur les sols et l'industrie chimique sont indiquées.

1.3.2. Diagramme concentration/pH

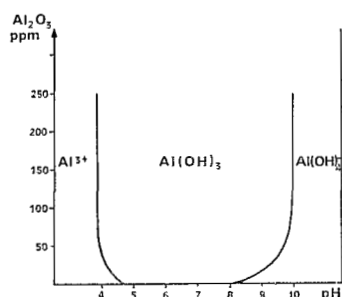


FIG. 4. — Diagramme concentration/pH de l'aluminium montrant les zones de stabilité des ions Al^{3+} , des hydroxydes et des ions $Al(OH)_4^-$ (d'après MAGISTAD, 1925).

Les données essentielles qui viennent d'être énumérées sont représentées sur la figure 4 qui montre que l'existence des formes ioniques et des hydroxydes précipités dépend surtout du pH et de la concentration.

En effet, à des concentrations relativement élevées, l'ion Al^{3+} est hydrolysé à partir de pH 4,0 tandis qu'à faible concentration, cela ne se produit qu'à pH 4,5. Il en est de même pour le passage de l'hydroxyde à l'ion aluminate : pH 10,0 à forte concentration, pH 8,0 à faible concentration.

Ce diagramme montre la possibilité d'existence de trois formes d'aluminium. La forme précipitée est représentée par la formule $Al(OH)_3$; dans un chapitre ultérieur, on étudiera les formes (amorphes ou cristallisées) susceptibles d'être obtenues. Les formes ioniques n'existent qu'à des pH franchement acides ou alcalins, beaucoup moins fréquents dans les sols que ceux favorables aux hydroxydes.

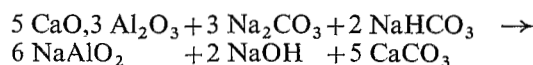
L'ion aluminate, qui n'existe qu'aux pH alcalins, pourra réagir avec d'autres ions qui existent dans ces conditions comme l'anion silicique. Avec le concours d'ions magnésium ou fer par exemple, on pourra avoir formation de minéraux argileux à feuillet 2/1. Avec des ions sodium ou potassium, on pourra assister à la synthèse de zéolites. Cela réduit singulièrement les possibilités de migration de l'aluminium à pH élevé. L'ion Al^{3+} n'existe qu'aux pH très acides et si les concentrations sont très diluées, l'ion peut alors faire l'objet de déplacements, à moins qu'il ne se trouve en présence d'acide silicique monomère avec lequel il peut réagir pour former des minéraux argileux de feuillet 1/1. Donc, en tout état de cause, les possibilités de déplacement sous forme ionique sont limitées.

1.3.3. Application à l'industrie chimique

Les minerais d'aluminium sont le plus fréquemment constitués d'hydroxydes associés à des impuretés diverses telles que des minéraux argileux, du quartz, des produits ferrugineux et titanés. Un procédé commode d'extraction consiste à traiter le mélange par un produit alcalin de manière à se trouver dans la zone de stabilité de l'aluminate. L'alumine obtenue à partir de ce sel est dissoute, alors que dans les mêmes conditions, les produits ferrugineux, argileux et titanés ne le sont pas. Dans le procédé DEVILLE-PECHINEY, on traite la bauxite dans un four rotatif par du carbonate de soude. Le résidu est repris par l'eau et les produits insolubles filtrés. La solution est acidifiée par le gaz carbonique et l'hydroxyde précipite sous forme de bayerite. Dans le procédé BAYER, la bauxite broyée est traitée par une solution de soude chaude sous pression. L'alumine passe en solution sous forme d'aluminate de sodium, les impuretés sont filtrées. Pour obtenir l'hydroxyde on refroidit et dilue. L'aluminate est alors hydrolysé. Pour obtenir un produit facile à filtrer on ensemence avec un hydroxyde fraîchement précipité. On obtient alors la gibbsite.

Un autre procédé industriel est celui de PEDERSEN qui permet de traiter des produits alumineux riches en oxydes de fer comme ceux que l'on trouve dans les cuirasses actuelles ou fossiles. Le produit est additionné de carbone et de calcaire et chauffé dans un four électrique. Les oxydes de fer et silicium sont réduits pour former du ferro-silicium, tandis que l'aluminium et le calcium se combinent pour former un aluminate de calcium $CaO, 3Al_2O_3$. Cet alumi-

nate traité par une solution sodique donne de l'aluminate de sodium à partir duquel on obtiendra de l'alumine.



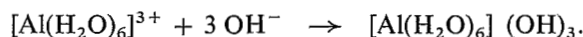
1.3.4. Les ions hydroxylés, solvation

Les ions aluminium ont été représentés, jusqu'à présent, sans molécules d'eau. Or, tous les composés alumineux dont il a été question, sont associés à des molécules d'eau. L'ion Al^{3+} attire fortement les doublets électroniques des oxygènes de l'eau et s'entoure rapidement de six molécules d'eau. Suivant la théorie de LEWIS, l'ion Al^{3+} est un acide et l'eau une base :

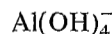


Cet ion hydraté peut être représenté dans un plan mais il paraît plus logique d'en donner une représentation octaédrique dans l'espace qui tient compte de la coordinence VI de l'aluminium (fig. 5). Les liaisons Al-O sont des liaisons de covalence de coordination. La charge 3^+ n'est pas localisée sur l'atome d'aluminium, mais est distribuée entre cet atome et les 12 hydrogène.

Le traitement de cet ion, par une solution basique, aboutit à la formation de l'hydroxyde.

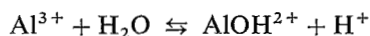


Dans les formules précédentes, l'aluminium est sous une forme hexacoordonnée. Dans les conditions très basiques, l'aluminium est tétracoordonné et il faut écrire, pour l'aluminate :

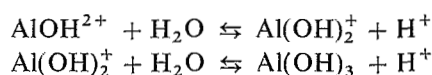


La courbe de neutralisation d'une solution diluée d'un sel d'aluminium présente quelques caractéristiques particulières. Il n'y a qu'un seul point d'inflexion et non trois. Le pH au moment où 50 % de la neutralisation (entre 4,3 et 5,0) est achevée dépend de la concentration ; plus celle-ci est faible, plus le pH est élevé. Enfin la précipitation de l'hydroxyde se produit au cours de la neutralisation.

Entre l'ion, doté de 3 charges positives et l'hydroxyde, il y a place pour des ions hydroxylés intermédiaires. L'hydrolyse s'effectue selon les étapes suivantes (en écrivant les réactions avec des ions anhydres).



Le cation AlOH^{2+} n'est que partiellement dissocié ; la solution de n'importe quel sel d'acide fort a une réaction acide.



L'hydroxyde, très peu soluble (10^{-8} mol/litre) n'apparaît que si la concentration en H^+ est abaissée.

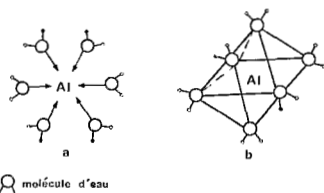


FIG. 5. — Représentation de l'ion $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.
(a) dans un plan - (b) dans l'espace.

FRINCK et SAWHNEY, 1967.

PA HO HSU, 1967.

SCHOFIELD et TAYLOR, 1954.

VAN SCHUYLENBORGH, 1965.

PA HO HSU, 1966.

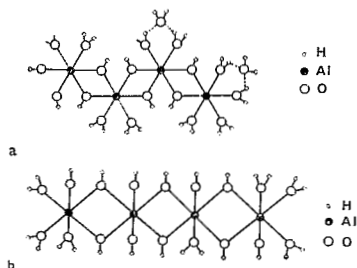


FIG. 6. — Structure en chaîne des hydroxydes d'aluminium.
(a) d'après FRIPIAT, VAN CAUWELAERT et BOSMANS (1965).
(b) d'après OKURA, GOTO et YOTUYANAGI (1962).

PA HO HSU et RICH, 1960.

FRIPIAT, VAN CAUWELAERT et BOSMAN, 1965.
OKURA, GOTO YOTUYANAGI, 1962.
SCHOFIELD, 1950.

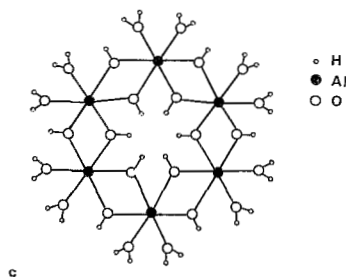


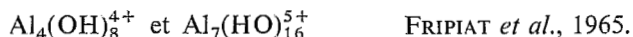
FIG. 7. — Structure en anneaux des ions hydroxylés d'après PA HO HSU et RICH (1960).

1.3.5. Potentiel ionique

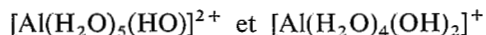
GOLDSCHMIT, 1937

En traitant une solution acide de chlorure d'aluminium par des ions OH^- , PA HO HSU, montre que tant que le rapport $\text{NaOH}/\text{AlCl}_3$ ne dépasse pas 2,7 la solution demeure limpide. L'aluminium est alors sous forme hydroxylée. Si on dilue très fortement la solution, la précipitation se produit en deux semaines. Si on dialyse, en éliminant le sodium et le chlore, on provoque une précipitation instantanée.

La polymérisation des ions hydroxylés est fréquente et de nombreuses formules ont été proposées, dont :



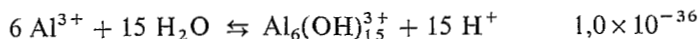
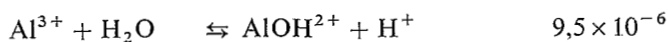
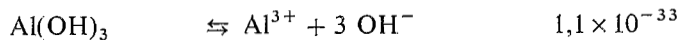
Les nombreuses formules proposées sont de nature à faire penser que les formes possibles sont multiples et sans doute mal définies. PA HO HSU et RICH pensent qu'on a successivement :



et que par élévation du pH et de la température il y a formation d'une structure en anneaux, tandis que FRIPIAT *et al.* proposent la structure linéaire, d'ailleurs très proche de celle de SCHOFIELD et de chercheurs japonais (fig. 6 et 7).

Dans les sols, on pense que le passage de l'aluminium à la gibbsite peut se faire par ces formes hydroxylées intermédiaires. En particulier, dans les argiles 2/1 ; des formes diversement polymérisées peuvent exister entre les feuillets et bloquer des positions d'échange (cf. chap. 2 et 3).

Les constantes d'équilibre à 25° de quelques équations concernant l'aluminium et ses ions sont présentées ci-après :



L'ion Al^{3+} possède un rayon ionique (r) de 0,56 Å et une charge (Z) de 3. Le potentiel ionique ou Z/r est de 5,9. Si on cherche à classer les principaux éléments des sols d'après leur potentiel ionique, on constate que les alcalins et alcalino-terreux ont un potentiel ionique bas (charge faible, mais gros rayon ionique) : 0,7 à 2,0.

Pour d'autres éléments, le rapport est compris entre 2,0 et 9,0 ; les hydroxydes précipitent par hydrolyse. L'aluminium avec un potentiel de 5,9 appartient à ce groupe. En même temps que l'aluminium, on trouvera dans les bauxites, par exemple, des hydroxydes de beryllium, fer, titane, gallium, zirconium, etc., qui appartiennent au même groupe de potentiel.

Pour des valeurs plus grandes du potentiel (9 à 38) on trouve des éléments à anions complexes solubles (B, P, S, etc.).

1.4. COMBINAISON DE L'ALUMINIUM AVEC LA SILICE

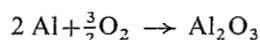
1.4.1. Situation du problème

Les éléments avec lesquels l'aluminium forme les combinaisons les plus stables sont l'oxygène et le silicium ; les plus fréquentes sont les oxydes et hydroxydes d'une part et des alumino-silicates dans lesquels interviennent des hydroxyles et des cations, d'autre part. La solidité de ces combinaisons a fait qu'il a été très longtemps impossible de les rompre pour obtenir le métal. On ne peut séparer l'aluminium de la silice que par des voies indirectes comme celle du procédé PEDERSEN, pour aboutir à un aluminat de calcium qui permet d'obtenir de l'alumine. Habituellement, l'industrie évite de traiter les produits silicatés et ne le fait qu'en l'absence de bauxites.

Inversement, on a cherché pour comprendre les conditions de leur genèse à synthétiser les oxydes et hydroxydes, et les silicates. On sait réaliser sans difficulté particulière les premiers (chap. 3) ; on a réussi à reconstituer un certain nombre de silicates surtout lorsqu'il y a dans la formule des cations (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , etc.), mais on n'a réussi facilement que la synthèse de minéraux argileux 2/1. Le minéral le plus difficile à obtenir est, chose peu prévisible, celui qui présente la structure la plus simple, la kaolinite, et pourtant ce minéral est particulièrement abondant dans la nature.

1.4.2. Les différents modes envisagés

Dans les minéraux primaires ou secondaires l'aluminium est toujours relié à un silicium par l'intermédiaire d'un oxygène. L'affinité de l'aluminium pour l'oxygène est très forte, puisque la réaction :



a lieu avec très fort dégagement de chaleur 376,8 Kcal et que l'énergie libre de formation ΔF est de 125,6 Kcal par atome gramme d'oxygène.

Dans une couche tétraédrique, l'aluminium est tétracoordonné, comme le silicium et se présente comme sur la figure 8a. L'introduction de Al, à la place de Si, dans la couche tétraédrique entraîne l'apparition d'une charge négative à son niveau. Cette charge négative doit être compensée par un cation. Au contraire, lorsque Al est hexacoordonné, il n'appartient pas à la couche tétraédrique ; il n'y a pas alors de charge à son niveau (fig. 8b).

Entre les produits alumino-siliceux complètement amorphes et les minéraux cristallisés, il existe toute une série d'intermédiaires qui ont donné lieu à des interprétations très diverses. Elles ont été résumées par CLOOS *et al.*, qui ont présenté les explications qui suivent. Ces auteurs ont suggéré trois modèles différents qui tiennent compte de l'ensemble des résultats obtenus dans l'étude des produits alumino-siliceux à Louvain (Laboratoire du Prof. FRIPIAT).

TAMELE, 1950.
MILLIKEN *et al.*, 1950.
OBLAD *et al.*, 1951.

DANFORTH, 1960.

FRIPIAT *et al.*, 1965.

HINGSTON et RAUPACH, 1967.

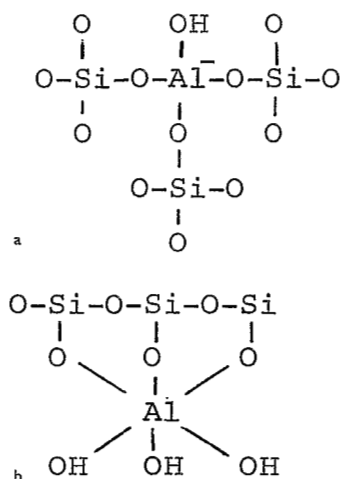


FIG. 8. — Liaisons entre Al O et Si (d'après ILER, 1955).
(a) Al est tétracoordonné - (b) Al est hexacoordonné.

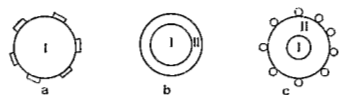


FIG. 9. — Différents modèles de Silico-alumines (d'après CLOOS *et al.* 1969). Explications dans le texte.

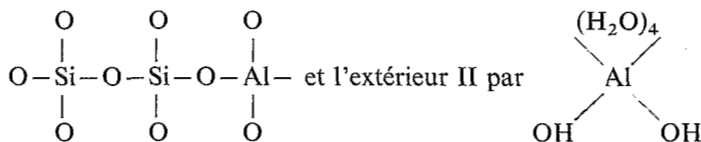
Pour certains auteurs, les silico-alumines sont constitués de particules d'alumine et de silice liées par la condensation d'hydroxyles aux interfaces. La structure tétraédrique due à la silice, induit la formation d'aluminium tétracoordonné avec une structure de type aluminat. Les bases se comportent comme des stabilisants pour ce type de structure. Au-dessus de 15 à 30 % d'alumine, l'excès cristallise sous forme de boehmite ou de gibbsite.

Pour d'autres, l'aluminium est présent sous trois formes : alumine libre, aluminium lié à la silice et hydroxyde dans lequel l'aluminium neutralise les sites acides d'échange. Contrairement à MILLIKEN, DANFORTH considère qu'un tétraèdre d'aluminium ayant des sommets communs avec des silicium se comporte comme un acide de Brönsted, tandis que l'aluminium lié par 2 ou 3 liens au silicium, forme des acides de Lewis par déshydratation. Quant à FRIPIAT *et al.* ils considèrent qu'il y a deux sites acides probables : des sites de Lewis sur Si et Al suivant que les composés sont riches ou pauvres en aluminium et dans les composés hydratés quelle que soit la composition. Les sites de Brönsted proviennent de substitutions isomorphiques de Si par Al dans les couches tétraédriques de silice.

L'étude de la réaction entre l'acide monosilicique et l'hydroxyde d'aluminium cristallisé montre que plusieurs couches d'acide silicique peuvent se fixer à la surface de l'hydroxyde. La première couche est fixée rapidement, la suivante plus lentement. L'étude de la cinétique de la réaction, montre qu'il y a polymérisation de l'acide silicique à la surface de l'hydroxyde mais sans cristallisation. Les combinaisons entre silice et alumine ont lieu dans les allophanes également à partir de désilicification de matériaux volcaniques cendreaux, de ponces, etc. Les différents mécanismes possibles seront examinés au chapitre 3.

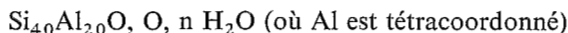
CLOOS *et al.* ont proposé trois modèles pour rendre compte des caractéristiques observées dans les produits préparés au laboratoire (fig. 9a, b et c). Dans tous, le silicium est situé à l'intérieur, il peut être substitué partiellement par de l'aluminium. A l'extérieur se trouve l'aluminium.

Dans le modèle a, le centre I est constitué de chaînes de type :

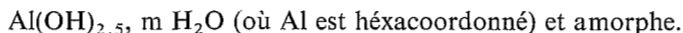


l'ensemble est amorphe.

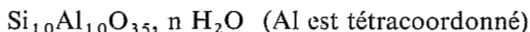
Dans le modèle b, le centre I est constitué de silico-alumines de type :



l'extérieur II par :



Dans le modèle c, le noyau intérieur I est constitué par :



la couche II par :



la couche III par :

$\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH (où Al est hexacoordonné),

les produits de cette couche sont cristallisés.

Les caractéristiques des modèles *a*, *b*, *c* sont données par le tableau 5.

Modèle	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Al(Al+Si) %	< 40	40 - 80	80 - 100
CEC mé/100 g	139 → 112	80 → 22	9 → 1,6
Surf. spéc. m ² /g	470 → 198	275 → 405	314 → 215

TABLEAU 5. — Quelques caractéristiques des différents modèles de silico-alumines.

1.4.3. Les ions basiques

Un ion basique est un ion où un certain nombre de valences libres ont été neutralisées par des anions variés (Cl^- , F^- , etc.) et des OH^- .

WEY et SIFFERT, 1961.
SIFFERT, 1962.

WEY et SIFFERT ont expliqué la formation des argiles en général et de la kaolinite en particulier en considérant que ces produits étaient le résultat de l'action d'ions basiques de l'aluminium avec la silice. Une difficulté importante est d'obtenir un ion basique dont la couche d'eau d'hydratation est éliminée. Or s'il est possible d'obtenir expérimentalement des sels basiques à haute température, il est difficile de les obtenir à basse température.

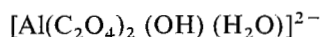
SCHAFER, WITTIG et WILBORN, 1950.
HAGENMULLER et ROUXEL, 1960.

SIFFERT utilise l'anion complexe $\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ qui a pour effet : (a) de favoriser la formation d'ion basique ; (b) de conférer à l'aluminium la coordinence 6 ; (c) d'éviter l'hydratation de l'ion aluminium ; (d) de déplacer le pH de coprécipitation vers 7.

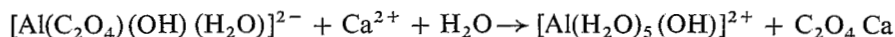
BURROWS et LANDER, 1931.

Cette synthèse se fait en deux temps, le premier consiste à obtenir des ions basiques de l'aluminium avec une partie des valences saturées par des OH^- ; le second consiste à remplacer un ou deux OH^- par des anions siliciques, de manière à obtenir un sel basique alumino-silicique.

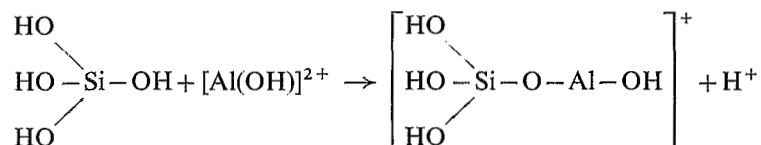
Dans un premier temps on prépare l'ion complexe alumino-oxalique dont on connaît les sels de sodium et de baryum :



En faisant réagir cet anion avec du chlorure de calcium, on obtient un cation complexe alumino-hydroxylé



Si on opère en présence de silice monomère, il se forme un cation alumino-silicique :



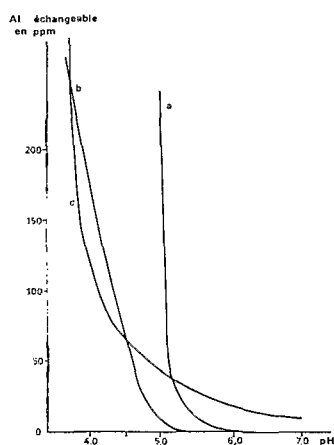


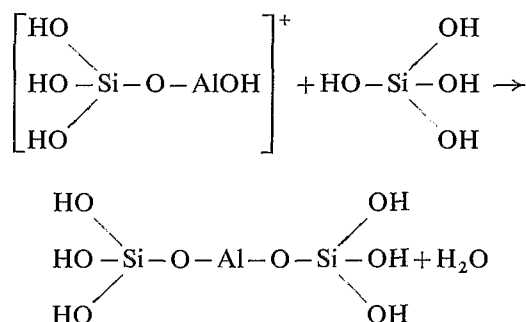
FIG. 10. — Extraction de l'aluminium échangeable du sol par un sel neutre.

(a) CHENERY - (b) AYRES, HAGIHARA et STANFORD - (c) POPENOE.

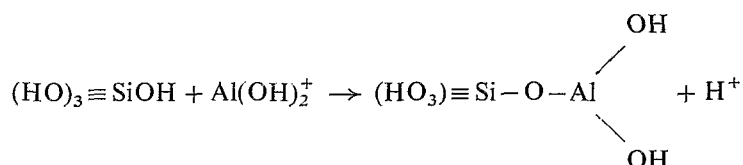
WADA, 1967.

TURNER et ROSS, 1969.
TURNER et ROSS, 1970.
TURNER et ROSS, 1971.

Cet ion est susceptible de réagir avec une nouvelle molécule de silice pour former le produit suivant :

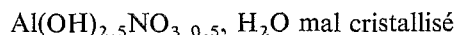
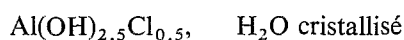


Par polymérisation, on obtient une argile de type 2/1. L'ion hydroxylé $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ réagissant avec la silice donnera :



qui, par polymérisation, donnera de la kaolinite. Il apparaît intéressant de signaler, dès maintenant, le modèle structural envisagé par WADA pour l'allophane, qui prévoit des files de tétraèdres de silice accolées à des files d'octaèdres d'aluminium.

Des sels basiques d'aluminium ont également été obtenus par TURNER et ROSS dans l'étude de la précipitation des hydroxydes d'aluminium à partir de divers sels, tels que chlorure, nitrate ou perchlorate. Ils ont pu obtenir :



Le premier de ces composés est très stable et subsiste au bout de deux ans. Le second l'est moins et évolue en gibbsite au bout de 9,5 mois. Avec le perchlorate, il y a évolution rapide en nordstrandite.

1.5. L'ION ALUMINIUM DANS LES SOLS

1.5.1. Les conditions d'existence de l'ion

Lorsqu'on lessive un sol neutre ou alcalin par une solution d'un sel neutre, on extrait facilement des ions calcium, magnésium, potassium, sodium

dont le domaine de stabilité correspond à celui du réactif d'extraction. Les quantités d'aluminium extraites sont alors très faibles. Si on lessive un sol acide par un sel neutre, on extrait des quantités notables d'aluminium ; ceci est conforme aux courbes établies par CHENERY et d'autres (1) (fig. 10). Si on lessive un sol avec une solution tamponnée, on obtient des quantités d'aluminium beaucoup plus élevées qu'avec des sels neutres. Les extractions les plus élevées se situent aux pH acides inférieurs à 5,5.

KAURICHEV,
NOZDRUNOVA,
YEYSEYEVA, 1969.

Le traitement d'un sol par une presse à plus de 100 kg/cm², permet d'obtenir des solutions qui contiennent de l'aluminium. Une partie de cet aluminium est complexé par des substances organiques, le reste est sous une forme purement minérale.

HENIN, 1957.

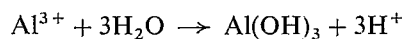
Par action de complexants, il est également possible de solubiliser de l'aluminium. HENIN constate que dans les solutions obtenues dans les cases lysimétriques de Versailles les teneurs en aluminium sont trop élevées pour que l'élément soit sous forme ionique. Des formes complexées doivent être envisagées, comme seule explication possible.

Par conséquent, il est possible d'extraire des quantités variées d'aluminium par des réactifs complexants ou non, neutres ou tamponnés et par la pression.

1.5.2. Renouvellement de l'ion aluminium

L'examen du diagramme de stabilité des différentes formes d'aluminium en fonction du pH montre que la forme ionique n'existe à pH acide que pour des valeurs inférieures à 4,5 (fig. 4). Par conséquent, l'ion Al^{3+} ne peut exister que pour des sols acides (cf. chap. 4).

Ceci a été montré par de nombreux auteurs ; avec des sels neutres, seuls les sols acides sont susceptibles de fournir de l'aluminium. Lorsqu'on traite un sol acide par un sel neutre, on libère des ions Al^{3+} à un pH où ils ne sont pas stables. L'ion libéré réagit avec l'eau avec formations d'ions H^+ et hydroxyde d'aluminium :



ce qui a pour effet d'augmenter l'acidité.

On a remarqué depuis longtemps qu'il n'existe pas de sol acide où seul l'ion H^+ est en position d'échange, mais qu'il existe par contre également des ions Al^{3+} responsables d'une partie de l'acidité du sol. L'enlèvement de cet aluminium se traduit par une réapparition au bout d'un temps relativement court d'autres aluminium apparaissant spontanément en position d'échange. La plupart des auteurs pensent que ce nouvel aluminium est extrait des couches octaédriques des réseaux des minéraux argileux pour se placer en position d'échange sur les faces des cristaux au lieu de l'hydrogène. L'aluminium peut alors quitter la position d'échange pour précipiter sous forme de gibbsite ou bien encore bloquer les positions d'échange entre les feuillets des minéraux 2/1 et réduire ainsi la capacité d'échange.

PAVER et MARSHALL, 1934.

COULTER, 1969.

CHERNOV, 1959.

SCHOFIELD, 1949.

GASTUCHE, 1959.

CHERNOV, 1959.

ECKMAN et LAUDELOUT, 1961.

MILLER, 1965.

(1) CHENERY, 1951 ; AYRES, HAGIHARA et STANFORD, 1965 ; POPENOE, 1960, LIN et COLEMAN, 1960 ; PRATT et BLAIR, 1961 ; NYE *et al.*, 1961 ; LITTLE, 1964 ; SEGALIN et LEAL SILVA, 1969.

1.5.3. La notion d'aluminium mobile

WALKER, SHERMAN et KATSURA, 1969.

DELVIGNE, 1967.

ARKHANGELSKY, 1937.

La mobilité de l'aluminium sous une forme autre que ionique ou chélatée est difficilement concevable. Cependant aux Hawaï, par exemple, on invoque la migration de l'aluminium sous forme de gibbsite sous l'horizon de concentration argileux de latosols pour former de grosses poches. En Côte d'Ivoire, l'alumine se déplacerait sous forme d'aluminate ou camouflée dans des chaînes siliceuses ou des complexe organique.

On a invoqué le rôle possible de l'ion sulfate pour assurer le déplacement de l'aluminium. Mais aucune démonstration véritable de ce processus n'a été apportée. Pourtant, on parle volontiers d'aluminium mobile. Les amas de gibbsite des sols ferrallitiques de Madagascar, du Cameroun et d'ailleurs doivent être expliqués.

L'expression « d'aluminium mobile » est parfois employée à propos des sols. Cette mobilité peut être valablement invoquée lorsque le métal est éliminé de tout ou partie d'un profil (podzol par exemple), ou bien lorsque une accumulation peut être appréciée à un niveau quelconque. Il est alors clair que le métal a été déplacé et qu'il a quitté le profil ou s'est concentré à un niveau varié.

Mais, de très nombreux auteurs (1) utilisant divers réactifs, acides, neutres tamponnés ou non, étudient le comportement de l'aluminium du sol. Si une solubilisation dans le réactif apparaît, ils en déduisent que le métal est mobile. La comparaison du comportement de divers sols permet même de dire que dans tel sol l'aluminium est plus mobile que dans tel autre. Il ne semble pas que l'on doive attacher une importance excessive au comportement de l'élément en présence d'un réactif déterminé.

SEGALEN et LEAL SILVA, 1969.

Des essais sur un nombre varié de sols tropicaux ont amené l'auteur à penser que tous les sols ont un comportement qualitatif identique dans un réactif. Divers sols présentent une quantité variable d'aluminium qui est soluble dans un réactif ; il n'y a pas lieu d'en conclure qu'il est mobile.

AYRES *et al.*, 1965.

Aussi, apparaît-il plus judicieux de parler d'aluminium « extractible » et encore faut-il préciser le réactif et les conditions dans lesquelles l'extraction a été faite. Les différences observées proviennent de la nature des minéraux argileux, des hydroxydes, de l'absence ou de la présence de produits amorphes, de la quantité de l'élément dans le sol, etc.

De toutes façons, la mobilité de l'aluminium paraît limitée à des cas précis où l'acidité est très forte permettant l'existence d'ions déplaçables. Les hydroxydes sont très peu solubles et ce n'est probablement pas sous cette forme que l'alumine peut migrer.

L'explication des entraînements doit être recherchée dans deux directions ; par complexation par des produits organiques et par dépolymérisation des hydroxydes.

(a) Les complexants (et plus particulièrement les chélatants) peuvent faire entrer le métal dans des combinaisons où il est susceptible de subsister en solution à des pH compris entre 4 et 9, encore faut-il être sûr de leur existence.

(1) AHMAD, 1960 ; ROZANOV, 1961 ; VERIGINA, 1953 ; KRUPSKY *et al.*, 1961 ; DOBRZANSKI, 1960 ; DKHIR, TSYURUPA, 1966 ; DUCHAUFOR et SOUCHIER, 1968.

HERBILLON et GASTUCHE, 1962.
FRIPIAT et PENNEQUIN, 1965.

(b) La dépolymérisation de l'hydroxyde en milieu désionisé et dilué a été montrée par HERBILLON et GASTUCHE. Cette phase, fugace certes, mais nette, peut expliquer des migrations à courte distance. Cette dépolymérisation est plus poussée à pH acide ; elle s'apparente à une dissolution.

(c) Proche de l'explication précédente, la migration de particules très petites (inférieures au micron) peut rendre compte également de mouvements d'alumine.

1.6. CONCLUSIONS

Malgré des travaux très nombreux, certains aspects du comportement des ions aluminium apparaissent encore bien souvent imprécis. Quelques points peuvent être considérés comme acquis.

Il n'y a qu'une valence (3) ; le métal peut entrer dans des sites tétraédriques ou octaédriques impliquant les indices de coordination 4 et 6.

L'hydrolyse des ions fait apparaître, en fonction du pH, trois zones de comportements distincts. Entre pH 4 et 10, c'est l'hydroxyde qui existe seul, au-dessous de 4 c'est l'ion Al^{3+} ; au-dessus de 10 c'est $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Malgré un cadre précis qui situe avec netteté les domaines de solubilité ou d'insolubilité des produits, certaines réactions d'adsorption sont indiquées dans des domaines de pH où l'adsorbant est soluble. Des ions hydroxylés intermédiaires solubles ont été reconnus ; par polymérisation de ces ions, on peut passer à l'hydroxyde dont la solubilité est extrêmement faible.

L'existence des complexes et chélates d'aluminium est connue et doit être considérée comme une donnée importante quant au comportement du métal dans les sols.

L'affinité de l'aluminium pour la silice apparaît considérable puisque les minéraux argileux sont nombreux, abondants et, souvent, résistent bien aux agents d'altération. Les silico-alumines amorphes sont nombreuses et de mieux en mieux connues. Mais il est difficile de reproduire les conditions de genèse exactes de la kaolinite. On pense que le passage par un complexe hexacoordonné est nécessaire pour aboutir à un minéral argileux analogue à un sel basique de l'aluminium.

L'aluminium peut exister sous forme échangeable par un cation d'un sel neutre, à condition que le sol soit acide.

De nombreux réactifs acides, dilués, tamponnés ou non, permettent l'extraction de fractions d'aluminium qualifiées abusivement de « mobile ». Leur identification est considérée comme importante pour expliquer le déplacement constaté dans de nombreux sols de fractions variables d'aluminium. L'aluminium n'est pas mobile parce qu'il se dissout dans un réactif, mais il est rendu mobile lorsqu'une solution convenable traverse le profil et l'entraîne avec lui.

La poursuite des recherches sur les complexes et chélates naturels de l'aluminium, associés à ce que l'on sait déjà sur le comportement des ions et la précipitation des hydroxydes apparaît devoir être particulièrement fructueuse.

L'aluminium dans les produits naturels

Minéraux constitutifs des roches et des sols

2.1. INTRODUCTION. RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS FONDAMENTALES SUR LES STRUCTURES DES MINÉRAUX ALUMINEUX

Il est d'usage de distinguer les produits *primaires*, minéraux constitutifs des roches, instables dans les conditions qui prévalent au cours de la pédogénèse, des minéraux *secondaires* qui dérivent des premiers par les mécanismes que l'on connaît sous le vocable général d'*altération*. Cependant, lorsqu'on examine les produits alumineux des roches et ceux des sols sous l'angle de la structure, on s'aperçoit qu'il y a beaucoup de points communs, malgré quelques différences importantes.

Il existe toute une série de produits où l'aluminium n'appartient à aucune structure bien définie. Les oxydes et hydroxydes amorphes, les allophanes, sont de ce type et leur connaissance fait chaque jour de nouveaux progrès. Mais, dans tous les autres minéraux, l'aluminium occupe des positions définies au centre de tétraèdres ou d'octaèdres, eux-mêmes ordonnés suivant des modèles géométriques déterminés. On examinera successivement les structures tridimensionnelles des feldspaths et feldspathoïdes, celle des spinelles, celles où s'amorcent les structures phylliteuses (fibres des pyroxènes et amphiboles, des attapulgites), puis celles des minéraux argileux où l'aluminium est enserré entre deux couches de silice, avec des produits où la complication peut apparaître grande. On poursuivra l'étude de ces minéraux par celle des kaolinites où une couche de silice seulement accompagne celle de l'alumine. Enfin, seront examinées les couches phylliteuses où seul l'aluminium est présent.

Il a été précisé dans le chapitre précédent que les nombres de coordination de l'aluminium étaient tantôt 4, tantôt 6. Cela peut s'expliquer par le fait que le rapport $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$ est à peu près à mi-chemin entre les meilleures conditions de stabilité des tétraèdres et des octaèdres. Le plus souvent, l'aluminium occupe des positions tétraédriques dans des minéraux primaires et plus particulièrement lorsque, à l'intérieur de ces tétraèdres de silice, la silice se substitue périodiquement à l'aluminium ; ceci est vrai surtout dans le cas des feldspaths. Par contre l'aluminium occupe des positions octaédri-

ques, surtout dans les minéraux phylliteux où ce métal constitue des couches d'octaèdres, dans les structures que l'on peut considérer comme des amorces des structures phylliteuses les chaînes des pyroxènes ou des amphiboles, ou bien les fibres et lattes des palygorskites. Enfin, il existe des produits où l'aluminium occupe des sites tétraédriques, et octaédriques, comme dans le mica muscovite. Il n'y a pas, semble-t-il, de réseau où l'aluminium tétraédrique est seul présent.

PAULING, 1960.

Par contre, beaucoup de minéraux secondaires comprennent dans leur structure une couche octaédrique dont le modèle est donné par la gibbsite. Dans ce cas, les octaèdres sont jointifs par les arêtes et deux octaèdres voisins ont deux OH en commun. Par suite de la valence 3 du métal, la couche d'aluminium n'est pas continue et une position sur trois est vide. Tous les atomes d'aluminium sont situés dans un même plan. Deux hydroxydes autres que la gibbsite ont également une structure phylliteuse, mais la répartition des octaèdres est alors différente. Dans le cas du diaspore, les octaèdres jointifs par les arêtes sont alignés en doubles files séparées par un espace vide. Dans le plan suivant, la position des doubles files est décalée et inversée par rapport à la précédente. La cohésion de l'ensemble est assurée par des ponts hydrogène. Dans le cas de la boehmite, les octaèdres sont assemblés pour former une double couche emboîtée, qui est séparée par un vide de la double couche suivante. La cohésion de l'ensemble est encore assurée par des ponts hydrogène (fig. 18).

Dans la plupart des minéraux argileux où l'aluminium occupe des positions octaédriques, la disposition est gibbsitique avec, soit deux couches de silice de part et d'autre dans le cas d'une beidellite, soit une couche dans le cas de la kaolinite.

WEY et SIFFERT, 1961.

La réalisation de cette couche octaédrique a été considérée par les minéralogistes belges (1) de l'école de Louvain comme un préalable nécessaire à la synthèse de minéraux argileux. Cela a été également l'objectif de WEY et SIFFERT dans leur synthèse de la kaolinite.

2.2. LES PRODUITS AMORPHES

2.2.1. Les oxydes et hydroxydes

Les produits naturels sont de mieux en mieux connus. Ils portent des noms divers tels que cliachite, alumogel... Ils n'existent que rarement seuls et sont associés à des produits cristallisés de constitution voisine.

Leurs propriétés sont malaisées à étudier en raison de la difficulté de les isoler à l'état pur. Certaines d'entre elles ne peuvent être déterminées valablement que sur des produits synthétiques. Deux caractéristiques essentielles permettent d'identifier les substances amorphes : l'eau qui leur est associée en abondance est fixée de manière peu solide et, de ce fait, peut être enlevée à basse température ; l'absence d'organisation géométrique fait que ces produits ne fournissent que de mauvais diagrammes aux rayons X, ou pas du tout.

(1) GASTUCHE, 1964 ; DE KIMPE, GASTUCHE et BRINDLEY, 1961 - 1964.

La surface spécifique est plus élevée pour les produits amorphes que pour les produits cristallisés. La comparaison des deux groupes de substances peut se faire valablement à partir des produits synthétiques.

L'étude des produits amorphes à l'aide de l'analyse thermique différentielle montre des départs d'eau importants entre 100° et 150°, avec une absence de crochets endothermiques aux températures supérieures. Mais il est rare que ce crochet endothermique existe seul, il peut être dû à une montmorillonite et doit être associé à d'autres caractères.

Par ailleurs, l'absence d'organisation fait que les produits amorphes n'ont pas de bon spectre de diffraction des rayons X. Leur présence en relative abondance détermine un « bombement » sur les diffractogrammes, et masque l'apparition des pics caractéristiques de minéraux cristallisés associés. L'enlèvement de ces produits permet de faire réapparaître ces pics.

La solubilité des hydroxydes amorphes est très faible. La valeur du produit de solubilité est de $10^{-32,3}$ (le produit de solubilité correspondant à l'hydroxyde de fer est $10^{-37,2}$). Les hydroxydes d'aluminium sont donc plus solubles que ceux du fer mais demeurent néanmoins très faiblement solubles. Cette propriété ne peut donc être invoquée dans l'étude de la mobilité de l'aluminium.

L'attaque par une alternance de réactifs, l'un acide et l'autre alcalin, permet une dissolution rapide des produits amorphes, alors que les produits cristallins se dissolvent beaucoup plus lentement.

Les premiers résultats d'investigations faites sur les sols des zones inter-tropicale, méditerranéenne et tempérée indiquent qu'on peut trouver de l'alumine amorphe dans de très nombreux sols. Mais les quantités les plus fortes sont observées dans les sols à gibbsite (5 à 10 %), en particulier dans les sols dérivés de basalte ancien de Madagascar et du Cameroun. On trouve des teneurs faibles, mais constantes, dans la plupart des sols (0,2 à 0,5 %); DELVIGNE signale également des produits alumineux amorphes dans des sols de Côte d'Ivoire. On ne connaît pas encore, de manière très précise, le rôle ni la signification de cette alumine amorphe.

BARDOSSY, 1965.
GAC, 1968.
SIEFFERMANN, 1969.

VAN SCHUYLENBORGH, 1965.

SEGALEN, 1968.

DELVIGNE, 1965.
SEGALEN, 1968.

2.2.2. Les silicates

STROMEYER et HAUSMAN, 1816.

ROSS et KERR, 1934.

AOMINE et YOSHINAGA, 1955.

FIELDS, 1955, 1966.
FURKERT et FIELDS, 1968.

MIYAUCHI et AOMINE, 1964.

En 1816, STROMEYER et HAUSMAN étudient un produit silico-alumineux riche en eau qu'ils baptisent « *allophane* », ce qui signifie « apparaît différent ». La première étude systématique ne fut effectuée qu'en 1934.

On connaît des allophanes dans diverses régions du monde et en particulier au Japon. En Nouvelle-Zélande, deux formes ont été identifiées: la variété A est constituée de petites particules colloïdales où alumine et silice sont liées, au hasard. La variété B est un mélange de petites particules séparées d'oxyde d'aluminium et de silice. Les deux formes sont amorphes mais, à l'analyse thermique différentielle, la forme A donne une réaction exothermique à haute température, alors que ce n'est pas le cas de la forme B. La forme A proviendrait directement du verre volcanique, tandis que dans la forme B, la silice serait surtout sous forme de cristobalite. Ces deux formes ne sont pas reconnues partout. De plus, les auteurs japonais rattachent aux allophanes des produits hydratés dérivés de feldspaths ou de verres.

La grande variabilité de ces produits fait qu'ils sont difficiles à caractériser. Leur formule est du genre : $x \text{ SiO}_2, y \text{ Al}_2\text{O}_3, z \text{ H}_2\text{O}$, où y est générale-

AOMINE et JACKSON, 1959.

WADA, 1967.

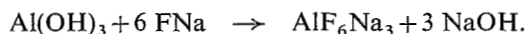
FIELDER et PERROTT, 1966.

BRYDON et DAY, 1970.

BRADLEY et VIMPANY, 1969.

ment supérieur à x et le rapport silice/alumine inférieur à 2,0. Le manque de structure bien définie se traduit par l'absence de pics dans les spectres de rayons X. A l'analyse thermique différentielle, on note un très fort départ d'eau à basse température. La dispersion d'un sol riche en allophane est difficile et ne se fait que partiellement en milieu acide et en milieu alcalin. On fonde actuellement beaucoup d'espairs sur la dispersion par ultra sons. La capacité d'échange de bases est généralement élevée et varie beaucoup avec le pH. La différence entre la capacité d'échange à pH alcalin et à pH acide correspond à la valeur Δ qui, lorsqu'elle est très élevée, est caractéristique des allophanes. Par l'étude chimique, l'absorption dans l'infrarouge, WADA arrive à la conclusion que l'allophane doit avoir une structure fibreuse, dans laquelle à une file de tétraèdres sont accolées une ou deux files d'alumines. Mais l'observation en microscopie électronique permet de se représenter le produit. Il s'agirait de sphères en assemblage compact séparées par un mince film d'eau; chaque particule a un diamètre de 55 Å. Par broyage ou chauffage, un certain nombre de films sont supprimés et les particules prennent une dimension plus grande. Cela est vérifié par les mesures d'eau et de surface spécifique qui diminuent après traitement. Les particules d'allophanes sont reliées par des liens de nature physique et non chimique. Il est intéressant de rapprocher ce modèle des observations de PEDRO et TRICHET (chap. 3).

Un test de terrain très simple, destiné à reconnaître rapidement la présence d'allophanes, a été préconisé par FIELDER et PERROTT. Il consiste à traiter un échantillon de sol sur du papier imbibé de phénolphtaléine par du fluorure de sodium. La présence d'aluminium facilement déplaçable se traduit par l'apparition très rapide d'une coloration violette.



Mais beaucoup de substances ayant des $\text{Al}(\text{OH})_x$ réactifs donnent une réaction positive comme par exemple la gibbsite broyée, la chlorite dioctaédrique, l'alumine amorphe, un horizon B de podzol ayant plus de 1 % d'alumine extractible à l'oxalate d'ammonium. Par conséquent, la spécificité du test n'est pas parfaite; toutefois, il est susceptible de rendre de grands services sur le terrain, et il est très largement utilisé.

On trouve des allophanes dans les sols dérivés de matériaux originels variés (1). On en a signalé dans des alluvions, dans des bauxites. En fait elles sont surtout connues dans les sols dérivés de roches volcaniques basiques divisées sous forme de cendres et lapillis. On pense qu'un refroidissement très brutal de la phase liquide des magmas entraîne la formation de verres volcaniques où la cristallisation des silicates s'effectue de façon désordonnée. L'altération des verres se produit assez vite sous les tropiques et débute par l'élimination des bases. La nature très poreuse des matériaux favorise le départ rapide de la silice. A côté des minéraux argileux halloysitiques qui accompagnent presque toujours l'allophane, on observe aussi de la gibbsite.

Les allophanes sont très fréquentes dans les régions du globe où abondent les cendres volcaniques acides ou basiques: pourtour du Pacifique, Nouvelle-Zélande, Antilles, etc. (2). Il n'est pas possible de citer tous les lieux où elles

(1) WHITE, 1953; DE MUMBRUM, 1960; DE MUMBRUM, CHESTERS, 1964; LAHODNY, 1968.

(2) TAMURA *et al.*, 1953, 1955; FIELDER, 1955; COLMET-DAAGE, 1965; SIEFFERMANN, JEHL, MILLOT, 1968; FURKERT et FIELDER, 1968.

MOINEREAU, 1965, 1966.

COLMET-DAAGE, 1965.

DE MUMBRUM et CHESTERS, 1964.

ont été observées. Il existe actuellement une très abondante littérature sur ces substances auxquelles ont été consacrées deux conférences internationales à Tokyo et Turrialba. Dans certaines régions pluvieuses des zones tempérée ou intertropicale, ces produits ont été identifiés dans des sols dérivés de roches basiques non pyroclastiques. Ils donnent au sol un toucher limoneux à l'état sec; un toucher savonneux, gras à l'état humide. Ils sont susceptibles de fixer des quantités d'eau très élevées; la déshydratation est réversible à condition que le sol n'ait pas été trop chauffé. L'allophane réagit énergiquement avec l'acide phosphorique, ce qui explique la rétrogradation rapide de cet acide dans les sols à allophane.

Des allophanes extraites de sols du Wisconsin ont été examinées par spectroscopie dans l'infra-rouge, par microscopie électronique et comparées par les mêmes techniques à des silicates artificiels de fer, aluminium et manganèse. Beaucoup de ressemblances ont été observées.

L'*imogolite* (1), décrite pour la première fois en 1962, par YOSHINAGA et AOMINE diffère de l'allophane proprement dite par une meilleure organisation cristalline qui est déjà discernable aux rayons X. Des pics sont visibles sur les diagrammes, en particulier vers 12-18 Å, 7,8-8,0 et 5,5-5,6 Å.

L'étude des produits amorphes des sols fait appel à des techniques très élaborées, mais les résultats qu'on est en droit d'en attendre sont particulièrement importants car ces produits constituent, très souvent, une étape intermédiaire entre les minéraux primaires des roches et les minéraux secondaires des sols. L'imogolite se présente en fibres visibles en microscopie électronique.

2.3. MINÉRAUX DES ROCHES DONT LES STRUCTURES SONT DIFFÉRENTES DE CELLES DES MINÉRAUX DES SOLS

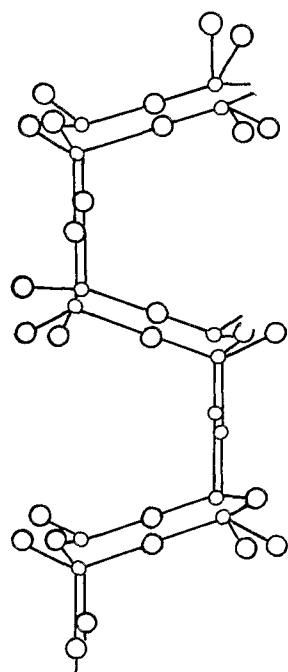
Parmi les minéraux des roches, un grand nombre présente des structures inconnues dans les sols. Pour certains, l'aluminium est toujours tétracoordonné; chez d'autres, l'aluminium est hexacoordonné.

2.3.1. Minéraux à aluminium tétracoordonné

Quelques silicates présentent une structure tridimensionnelle, où le réseau est essentiellement à base de tétraèdres de silicium. Un certain nombre d'aluminium se substituent aux silicium; le taux de substitution peut atteindre 1/2. Il en résulte un déficit de charge qui doit être compensé par des cations, généralement assez gros comme potassium, sodium ou calcium. Des ions plus petits, comme magnésium ou fer ne sont jamais présents. Trois groupes de minéraux sont reconnus parmi les constituants de ce type: les feldspathoïdes et les zéolites.

Les *feldspaths* sont constitués de tétraèdres reliés par un sommet et distribués dans l'espace suivant un modèle déterminé. Un silicium ou deux sur quatre est remplacé par de l'aluminium et le déficit de charge ainsi créé est compensé par des alcalins (K ou Na) ou alcalino-terreux (Ca). Les *feldspathoïdes* correspondent à un magma relativement pauvre en silice et

(1) WADA, 1967; WADA et MITSUBARA, 1968; WADA et YOSHINAGA, 1969.



○ Oxygène
○ Silicium ou aluminium

FIG. 11. — Structure tridimensionnelle d'un feldspath (d'après EVANS, 1954).

FRANKART et HERBILLON, 1970.

renferment moins de silice pour une même quantité de base. Certains feldspathoïdes ont une formule complexe où apparaissent des anions tels que Cl^- , SO_4^{2-} ou S^{2-} .

Ces minéraux répondent aux formules suivantes : orthose, microcline, KAlSi_3O_8 , albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, pour les feldspaths ; leucite, KAlSi_2O_6 , néphéline NaAlSiO_4 , pour les feldspathoïdes.

Les *zéolites* présentent des structures plus ouvertes que celles des minéraux précédents. Dans les cavités, peuvent prendre place des molécules d'eau. Dans ces minéraux, les cations basiques sont interchangeables.

Parmi les principales zéolites que l'on est susceptible d'observer dans les sols on peut citer l'analcime : 4SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , $2\text{H}_2\text{O}$; la chabasie : $(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{O}$, Al_2O_3 , 4SiO_2 , $6\text{H}_2\text{O}$; la mordenite $(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{O}$, Al_2O_3 , 9SiO_2 , $6\text{H}_2\text{O}$; la philipsite : $(\text{CaK}_2)\text{O}$, Al_2O_3 , 4SiO_2 , $4,5\text{H}_2\text{O}$. La clinoptilolite : $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{O}$, Al_2O_3 , $8,5-10,5\text{SiO}_2$, $6-7\text{H}_2\text{O}$.

L'identification de zéolites dans les sédiments et dans les sols apparaît comme une acquisition assez récente (1). Dans les sédiments, elles ont été identifiées aux USA, en URSS, au Niger, en Australie ; sur le fond des océans, on connaît des sédiments qui contiennent plus de 50 % de philipsite. Depuis les premières observations de MURRAY et RENARD (2), sur le « Challenger » on a trouvé sur le fond de l'Océan Pacifique et de l'Océan Indien des philipsites, contenant entre 17,0 et 19,0 % d'alumine, dont l'origine est attribuée à l'altération diagénétique de matériaux volcaniques. Dans les sols, l'analcime apparaît comme un minéral des régions sèches riches en sodium. C'est le cas de la vallée de San Joaquin en Californie, de celle de la Rusizi au Congo-Kinshasa. Dans ce dernier cas, la silice et alumine doivent être fournies par la montmorillonite et le sodium est suffisamment abondant pour permettre la synthèse d'une zéolite.

Les zéolites sont facilement identifiables par leur spectre X. Pour l'analcime, les pics principaux sont situés à 5,64 - 3,42 et 2,92 Å.

Le dernier groupe de minéraux a une valeur limitée du point de vue pédogénétique. Il n'en est pas de même des premiers, les feldspaths où les termes potassiques sont des constituants majeurs des granites, des rhyolites et de très nombreux types de roches métamorphiques, tandis que les termes calco-sodiques ou calciques sont également importants dans certains granites et dans les roches volcaniques (comme les andésites ou les basaltes).

La structure tridimensionnelle est propre aux minéraux des roches et non à ceux des sols. Il est donc indispensable que les minéraux primaires soient complètement détruits avant que puissent se constituer des minéraux secondaires.

(1) ERMOLOVA, 1955 ; KELLER, 1952 ; JOULIA *et al.*, 1958 ; LOUGHNAN, 1966 ; BALDAR et WHITTIG, 1968.

(2) MURRAY et RENARD, 1891 ; BONATI, 1963 ; SHEPARD, GUDE et GRIFFIN, 1970.

2.3.2. Minéraux à aluminium hexacoordonné

Dans un grand nombre de minéraux, l'aluminium existe à l'état hexacoordonné : soit dans des oxydes, soit dans des silicates. Certains de ces derniers peuvent être considérés comme un point de départ vers les minéraux fibreux.

Les *spinelles* constituent un ensemble de minéraux dont la formule générale est MAI_2O_4 , où M est un métal bivalent comme Mg, Fe^{++} , Mn^{2+} , Co, Zn, etc. Dans la structure, 8 métaux M sont entourés par 4 oxygènes, tandis que 16 aluminium sont entourés par 6 oxygènes. Il y a donc des tétraèdres et des octaèdres. A ces spinelles peut être rattaché le chrysobéryl (GAl_2O_4). On ne peut guère considérer les spinelles comme fournisseurs d'aluminium.

Dans un grand nombre de minéraux, l'aluminium est présent à côté de la silice. Un nombre élevé et complexe de structures sont possibles, dans lesquelles le silicium est au centre de tétraèdres et l'aluminium est au centre d'octaèdres, tandis que les sommets sont occupés par le centre d'atomes d'oxygène. On a coutume de classer les structures possibles par rapport à la silice, en distinguant des édifices de plus en plus compliqués, en partant de tétraèdres isolés puis liés par un, puis deux, puis trois sommets. Cet ordre sera suivi ici en s'attachant à mettre l'accent sur l'aluminium, autant que sur la silice.

Le groupe de *péridots* est celui où l'organisation est la plus simple, mais il n'y a pas de représentant alumineux.

Un certain nombre de minéraux contiennent uniquement de la silice et de l'aluminium, ce sont les *silicates du métamorphisme*, répondant à la formule SiO_5Al_2 . On peut leur rapprocher la staurotide et la topaze. Dans la sillimanite, l'andalousite et le disthène, la structure est caractérisée par des chaînes d'octaèdres. Dans la sillimanite, les liaisons entre les chaînes sont assurées par des tétraèdres au centre desquels sont situés soit des silicium, soit des aluminium. Dans l'andalousite, on retrouve les chaînes d'octaèdres d'aluminium, mais les liaisons sont assurées par des silicium tétracoordonnés et des aluminium pentacoordonnés (mais cela peut être expliqué également comme un mélange d'aluminium tétra et hexacoordonnés). Le disthène comporte, comme les minéraux précédents des chaînes d'octaèdres d'aluminium, mais les liaisons entre chaînes sont assurées par des silicium (tétraèdres) et des aluminium uniquement hexacoordonnés. La staurotide ne comporte que des tétraèdres de silice et des octaèdres d'aluminium. On peut la considérer comme une alternance de plans dont les uns sont constitués comme du disthène, les autres par $Fe(OH)_2$. La topaze est constituée comme les silicates précédents mais un certain nombre d'oxygènes sont remplacés par OH ou F.

L'altération de ces minéraux est généralement assez difficile. Le disthène, la staurotide, la topaze se retrouvent dans la fraction sableuse du sol sans avoir guère subi de modification. Au Cameroun, on exploite le disthène par simple lavage de sols dérivés de gneiss. Par contre, on connaît des altérations de sillimanite en divers minéraux argileux et d'andalousite en séricite. Cette différence de comportement doit pouvoir être attribuée à l'existence d'aluminium uniquement hexacoordonné (disthène, staurotide, topaze) dans un cas et d'aluminium hexacoordonné et tétracoordonné (ou pentacoordonné) dans le cas de sillimanite et andalousite.

On peut rapprocher des minéraux précédents la mullite ($2Al_2O_3 \cdot SiO_2$) dont la structure est désordonnée et intermédiaire entre celles de la sillimanite

et de l'andalousite. La mullite s'obtient en portant à haute température la sillimanite ou le disthène (1 500°). On obtient également de la mullite en chauffant de la kaolinite.

D'autres minéraux ont des structures encore plus complexes. On y voit apparaître en abondance des métaux alcalino-terreux (calcium et magnésium), du fer et du manganèse bivalents. L'aluminium y est présent dans des octaèdres reliant des SiO_4 ou Si_2O_7 , ou bien en se substituant au silicium. La présence de ces éléments facilement « détachables » par hydrolyse, ou susceptibles de provoquer des modifications de charge par oxydation constituent des causes d'altérabilité plus grande.

Dans les *grenats*, la formule générale est $(\text{SiO}_4)_3\text{M}'_2\text{M}''_3$. Le métal trivalent est très souvent de l'aluminium (il peut être Fe^{3+} ou Cr^{3+}), hexacoordonné, tandis que le métal bivalent est Mg, Fe, Mn ou Ca. Les grenats alumineux sont le pyrope ($\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Mg}_3\text{Al}_2$), l'almandin ($\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Fe}_3\text{Al}_2$), la spessartite ($\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Mn}_3\text{Al}_2$), le grossulaire ($\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Ca}_3\text{Al}_2$).

Les *épidotes* présentent des groupements SiO_4 associés à des chaînes d'octaèdres où l'aluminium est hexacoordonné et peut être remplacé par du fer ferrique ou du manganèse. La pistachite ou épidote commune, $(\text{SiO}_4)_3(\text{Fe}, \text{Al})_2, \text{AlOH}, \text{Ca}_2$, est un produit banal des roches métamorphiques. On peut rapprocher de ces minéraux la mélilite, présente dans certains basaltes, la *cordierite*, $10 \text{SiO}_2, 4 \text{Al}_2\text{O}_3, 4 (\text{Mg}, \text{Fe}) \text{O}, \text{H}_2\text{O}$, à structure en anneaux, fréquente dans les granites d'anatexie.

Ces différents minéraux sont présents dans les roches bien qu'en quantité assez faibles. Leur altérabilité est variable. Ils peuvent être à l'origine de divers minéraux argileux, ou bien laisser un résidu alumineux ou ferrugineux.

Les tétraèdres de silice peuvent s'unir par les sommets et former des chaînes simples (pyroxènes) ou doubles (amphiboles).

Parmi les *pyroxènes*, les termes contenant de l'aluminium sont assez peu nombreux. Ce métal manque dans les séries de l'enstatite, de la pigeonite, de la wollastonite. Il y en a, par contre, dans celles du diopside ou de l'augite (Si, AlO_3)₂, Ca (Fe, Mg, Al). L'aluminium y occupe des positions tétraédrique et octaédrique. Le minéral est très commun dans les roches volcaniques basiques ; son altération fournit du fer et de l'aluminium. La série sodique de l'*aegyrine* en renferme également $(\text{SiO}_3)_2, (\text{Al}, \text{Fe}^{3+}) \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Na}$.

Les *amphiboles* sont constitués par des chaînes doubles de tétraèdres reliés par les sommets. L'aluminium y est beaucoup plus fréquent que dans les pyroxènes. La *hornblende* $(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}) [(\text{Fe}, \text{Mg})_4\text{AlCa}_2] \text{Na}(\text{OH})_2$ est un minéral très banal des roches volcaniques basiques ou neutres et constitue une des sources d'aluminium pour les sols qui en dérivent.

Les minéraux fibreux présentent des analogies certaines avec les amphiboles. Ces minéraux dont l'étude a commencé vers 1913 avec FERSMAN, constituent un ensemble où le pôle magnésien est la *sépiolite* et le pôle aluminomagnésien la *palygorskite* (ou l'attapulgitite).

L'étude de ces minéraux a mis en évidence que l'élément essentiel de la structure est constitué par des chaînes d'amphiboles (1). Deux rangées de tétraèdres enserrent des ions aluminium ou magnésium en position octaédrique, pour former une fibre de section rectangulaire.

FERSMAN, 1913.
MIGEON, 1936.
LONGCHAMBON, 1937.

(1) MIGEON, 1936 ; LONGCHAMBON, 1937 ; CAILLERE, 1936, 1951 ; CAILLERE, HENIN, 1951 ; DE LAPPARENT, 1941 ; LUCAS, 1962 ; MILLOT, 1964 ; KULBICKI, 1959.

BRADLEY, 1940.

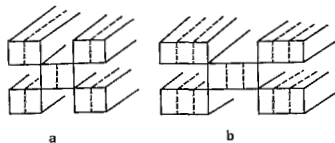


FIG. 12. — Structure des minéraux fibreux (d'après KULBICKI, 1959).
(a) Palygorskite - (b) Sépiolite -
Chaque élément représente une fibre d'amphibole.

LUCAS, 1962.
MILLOT, 1964.

Les fibres formées de deux ou trois chaînes d'amphiboles sont séparées par des vides dans lesquels peuvent se placer des molécules d'eau. Les fibres sont jointives par leurs arêtes. D'après BRADLEY, la substitution d'une partie de silicium par l'aluminium est probable, tandis que seulement une partie du magnésium est substituée par l'aluminium. CAILLÈRE et HENIN rendent compte de cette structure et la dénomme « minéraux à couches discontinues et à faciès fibreux ».

La *sépiolite* est un minéral fibreux essentiellement magnésien ; il correspond à l'association de trois chaînes d'amphiboles. La *palygorskite* (l'*attapulgit* est une variété de ce minéral) correspond à l'association de deux chaînes d'amphiboles. Les substitutions de Si ou Mg par Al sont beaucoup plus fréquentes dans les palygorskites que dans les sépiolites. Dans ces derniers, les teneurs en alumine peuvent atteindre 18 % (fig. 12).

Les minéraux fibreux ont longtemps été considérés comme des minéraux formés dans des milieux lagunaires ou marins sursalés. Les observations récentes dans les sols de pays au climat marqué par une longue période d'aridité, montrent que des minéraux de ce type peuvent prendre naissance dans des sols fortement enrichis en calcaire (1).

2.4. MINÉRAUX À STRUCTURE PHYLLITEUSE PRÉSENTS DANS LES SOLS

Lorsque les tétraèdres de silice sont jointifs par trois sommets, au lieu de deux comme dans le cas des pyroxènes et amphiboles, il se développe une structure nouvelle, la structure phylliteuse caractérisée par une ou deux couches de tétraèdres associée à une couche d'octaèdres. Les tétraèdres sont disposés de telle manière qu'une des faces soit dans le même plan et le quatrième sommet constamment orienté du même côté. Les tétraèdres dessinent une figure géométrique très régulière et les sommets des tétraèdres occupent les sommets d'un hexagone dont le centre est vide.

Les octaèdres sont jointifs par leurs arêtes. Les oxygènes des sommets réalisent un assemblage compact. Dans le cas d'un produit magnésien, tous les centres des octaèdres sont occupés ; dans le cas d'un produit alumineux, un centre sur trois est vide. La jonction entre les tétraèdres et les octaèdres se fait par des oxygènes communs aux deux couches.

Il existe plusieurs possibilités d'association en feuillets :

(a) Deux couches de silice enserrant une couche d'alumine. C'est le cas de la pyrophyllite, $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, qui n'est pas un minéral du sol. Très fréquemment apparaissent des substitutions, soit dans la couche tétraédrique (Si par Al), soit dans la couche octaédrique (Al par Mg). Il apparaît alors, pour compenser les déficits de charge ainsi créés, des ions interfoliaires ; c'est le cas pour certains minéraux constitutifs des roches, comme les micas, et surtout pour un très grand nombre de minéraux argileux.

(b) Une couche de silice est associée à une couche d'alumine. C'est le cas de la kaolinite et de l'halloysite. Aucune substitution n'est connue dans l'une ou l'autre couche.

(1) PAQUET, 1969 ; RUELLAN, 1970 ; LAMOUROUX, 1971 ; AL RAWI, SYS, 1967 ; VAN DEN HEUVEL, 1966.

(c) Il n'y a plus de silice. L'alumine subsiste seule dans les divers hydroxydes.

LUCAS, 1962.
CAILLÈRE et HENIN, 1959, 1964.
PEDRO, 1965.
MERING et PEDRO, 1969.
BAILEY, 1966.

Les minéraux phylliteux sont observés dans tous les sols. Leur répartition n'est pas quelconque et fait l'objet du chapitre 8. La classification des minéraux n'est pas évoquée ici ; elle a fait l'objet de nombreux travaux.

On prendra en considération, dans l'examen de ces minéraux argileux, la distance réticulaire, les feuillets élémentaires et l'espace qui les sépare, les cations situés entre ces feuillets, la charge interfoliaire et la composition chimique des édifices.

Ces minéraux argileux ont rarement une formule chimique fixe. Il est parfois difficile de les comparer aux espèces identifiées dans les roches dont ils diffèrent par la composition chimique et la dimension des particules. Ils ont été rassemblés en familles de minéraux (comme les vermiculites, les chlorites), suivant leur comportement aux traitements utilisés pour les identifier.

2.4.1. Les structures phylliteuses à 4 et 3 couches : chlorites, micas et illites, vermiculites, montmorillonites, minéraux interstratifiés

Les minéraux à quatre couches (ou 2/2) présentent deux parties distinctes. La première comprend une couche octaédrique enserrée par deux couches tétraédriques ; la seconde est constituée par une couche d'hydroxydes, généralement magnésienne. Leur espacement réticulaire est de 14 Å, ils ne gonflent pas lorsqu'ils sont soumis à un traitement aux polyalcools, ne s'écrasent pas au chauffage à 500°. Ce sont les *chlorites*.

Les minéraux à trois couches (ou 2/1) sont représentés par plusieurs types qui ont en commun d'être constitués par deux couches de tétraèdres et une couche d'octaèdres, avec un espacement réticulaire compris entre 10 et 14 Å. Un premier groupe a un espacement fixe à 10 Å : pas de modification par les polyalcools, ni par le chauffage ; ce sont les *illites* dont la structure est celle des *micas*. D'autres ont un espacement de 12 à 14 Å mais s'ils ne gonflent pas aux polyalcools, ils s'écrasent à 10 Å par chauffage ; ce sont les *vermiculites*. Le dernier groupe a un espacement de 12 à 14 Å, gonfle aux polyalcools et s'écrase à 10 Å par chauffage : il s'agit des *smectites*. Certains édifices ont une structure complexe et résultent de l'alternance régulière ou irrégulière de deux des produits précédents : ce sont les *minéraux interstratifiés*. De l'alumine peut s'intercaler entre les feuillets pour constituer de la *vermiculite-Al* ou de la *montmorillonite-Al*.

Les chlorites

Les chlorites sont des constituants fréquents des roches métamorphiques ; mais on en connaît également dans les sédiments et dans les sols. Ce sont généralement des minéraux verts, riches en fer ferreux.

Le feuillet est constitué de deux parties ; la première est analogue à celle d'un minéral argileux de type Te-Oc-Te ; la seconde est une couche d'hydroxyde de type brucitique (1). Les chlorites des roches et des sédiments sont le plus

ORCEL, 1927.
PAULING, 1930.

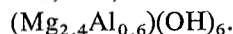
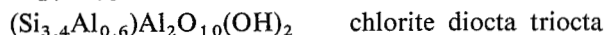
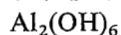
(1) Brucite = $Mg(OH)_2$.

SUDO, 1959.
EGGLESTON et BAILEY, 1967.
HAYES, 1970.

souvent trioctaédriques, magnésiennes et ferreuses. Toutefois, on a pu identifier dans les sols des chlorites alumineuses dioctaédriques. Elles peuvent se présenter :

— soit avec deux couches dioctaédriques (1 couche gibbsitique et 1 feuillet de type pyrophyllite), avec plus de quatre cations dioctaédriques ;

— soit avec une couche dioctaédrique ou une couche trioctaédrique (1 couche brucitique avec quelques substitutions de Mg par Al), avec plus de cinq cations octaédriques.



Les appellations de ces minéraux prêtent à des confusions. Le CIPEA propose de les nommer « leptochlorites », tandis que le nom de « sudoïte » a été également proposé. Un interstratifié montmorillonite-dioctachlorite a été dénommé « tosudite ».

A moins d'être présentes en grande quantité dans le sol, ce qui est rare, les chlorites peuvent difficilement être identifiées par des techniques chimiques ou thermiques. On fait appel pour les identifier à la diffraction des rayons X. Les raies essentielles se situent à 14 ; 7 ; 4,7 ; 2,8 et 2,33 Å. Le minéral ne gonfle pas aux polyalcools ; par chauffage à 550°, le pic à 14 Å se maintient, tandis que celui à 7 Å disparaît.

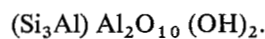
Les chlorites sont bien connues dans certains sédiments, elles le sont beaucoup moins dans les sols et produits associés (2). On en a identifiées dans certains sols du Canada, dans des bauxites des Pyrénées orientales. Dans les sols des régions chaudes et humides du globe, leur présence est fugace, tout à fait à la base des profils.

Les micas et illites

Les illites sont des minéraux à espacement invariable : 10 Å ; ils présentent une structure analogue à celle des micas. Cette structure comporte trois couches : deux couches tétraédriques enserrant une couche octaédrique. Au centre des tétraèdres on trouve du silicium lié à des oxygènes ; un certain nombre de positions tétraédriques sont occupées cependant par des aluminium tétracoordonnés. Au centre des octaèdres sont logés des aluminium.

La substitution à un ion tétravalent Si^{4+} d'un ion trivalent Al^{3+} crée une charge négative qui est compensée par des ions K^+ situés entre les feuillets. Ces potassium sont logés dans les cavités hexagonales des couches tétraédriques et maintiennent les feuillets légèrement écartés tout en les liant solidement.

Les micas alumineux, comme la muscovite, répondent à la formule :

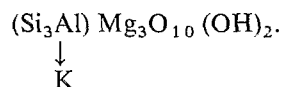


PEDRO, 1965.

(1) En fait, dans ces formules, le nombre d'aluminium est supérieur à 2 ; on parle dans ce cas de feuillet hyperoctaédrique.

(2) LUCAS, 1962 ; BRYDON *et al.*, 1961 ; CAILLERE et POBEGUIN, 1963 *a et b* ; LAJOINIE et BONIFAS, 1961 ; NOVIKOFF, 1969 ; CAILLERE, HENIN et POBEGUIN, 1962 ; MARTIN (R.T.), 1955,

Dans la phlogopite, il n'y a plus d'aluminium dans la couche octaédrique, mais seulement dans la couche tétraédrique.



Il en est de même dans la biotite, où du fer ferreux remplace du magnésium.

ENDELL *et al.*, 1937.

GRIM, BRAY et BRADLEY, 1937.

Dans les sols, les minéraux argileux de type mica sont connus depuis longtemps. La découverte de l'argile micacée doit être attribuée à ENDELL qui la désigne sous le nom de « glimmerton ». Le nom d'illite a été proposé par GRIM, BRAY et BRADLEY en 1937. Il n'est pas un nom spécifique mais est présenté comme un terme général pour le constituant argileux des sédiments et appartenant au groupe des micas.

REESMAN et KELLER, 1967.

KARIM, 1954.

GAUDETTE, EADES et GRIM, 1964.

La définition précise des illites demeure un problème difficile. La littérature abonde en termes comme « illite exceptionnellement pure » ou « véritable illite », mais correspondant à des compositions différentes. On admet généralement que le rapport silice/sesquioxydes est voisin de 3, que la capacité d'échange est comprise entre 20 et 40 mé/100 g, tandis que la teneur en potasse est de l'ordre de 6 à 7 %. La charge des illites est proche de 0,6 tandis que celle des micas est de 1.

JONAS et ROBERSON, 1960, 1964.

HOWER et MONATT, 1966.

MEHRA et JACKSON, 1959.

Des positions diverses ont été adoptées par les minéralogistes au sujet des illites. Elles résultent certainement de différences qui doivent exister entre les matériaux observés. Pour les uns, il s'agirait d'un mélange de formations cristallographiques hétérogènes ; pour d'autres encore, les illites seraient homogènes et monominérales ; pour d'autres, il s'agirait d'interstratifiés mica-montmorillonite avec 10 à 15 % de feuillets expansibles ; enfin ils peuvent être considérés aussi comme des édifices micacés de petite taille qu'on ne peut pas différencier.

TARDY, 1969.

Les substitutions tétraédriques, dans les illites, ne sont pas identiques à celles des micas. On peut répartir les éléments de la manière suivante :

Al en position tétraédrique 0,4 à 0,8

Al en position octaédrique 1,2 à 1,8

Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} , Mg^{2+} sont en position octaédrique ; K^+ , Ca^{2+} et Na^+ sont logés dans les cavités hexagonales.

GAUDETTE, EADES et GRIM, 1964.

Différentes illites ont été prélevées dans des sédiments de l'Etat de l'Illinois et en particulier dans le Comté de Grundy qui a donné son nom à la « grundite ». Les sédiments vont de l'Ordovicien au Pennsylvanien. Les analyses sont réunies au tableau 6.

SiO_2	47 à 54 %	CaO	0,2 à 0,9 %
Al_2O_3	21 à 29 %	Na_2O	0,1 à 0,3 %
Fe_2O_3	0,8 à 8 %	K_2O	5,9 à 8,0 %
FeO	1,0 à 3,4 %	TiO_2	0,6 à 1,0 %
MgO	1,7 à 3,7 %	H_2O	6,8 à 8,3 %

TABEAU 6. — Composition centésimale de quelques illites de l'Illinois.

WEAVER, 1965.

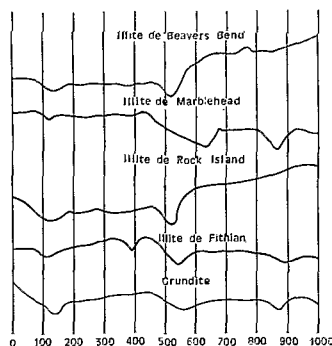


FIG. 13. — Diagrammes thermiques de quelques illites de localités types du centre des U.S.A. (d'après GAUDETTE, EADES et GRIM, 1964).

LUCAS, 1962.

VAN DER MAREL, 1954.

RIVIÈRE, VERNET et VAN DER MAREL, 1961.

JACKSON, 1959.

CHATELIN, 1964, 1968.

WALKER, 1951.

D'autres analyses présentées par WEAVER donnent des teneurs en potassium du même ordre. Les illites extraites du paléozoïque peuvent atteindre 8,75 %.

La diffraction des rayons X est la méthode la plus commode pour l'identification et l'étude des illites. La raie principale est située à 10 Å; les autres à 5,0, 3,3 et 2,5 Å. Le chauffage à 550° et le traitement au glycérol ne modifient pas le spectre. L'illite est donc un minéral à 10 Å non expansible.

Le diagramme thermique manque de netteté (fig. 13); il présente un premier pic endothermique à 150°, correspondant au départ d'une petite quantité d'eau interfoliaire, à 500-650°, puis 850-950°, correspondant au départ de l'eau hydroxylée; un léger pic exothermique est visible vers 900-1 000°.

Pour divers échantillons, on parle d'illite ouverte; un certain nombre d'espaces interfoliaires se sont écartés. Le diagramme X présente un pic à 10 Å dissymétrique, étalé vers les petits angles. Dans certains cas, un traitement au glycol est sans effet; le chauffage à 550°, ou un traitement avec un sel de potassium, donne à ce pic une bonne symétrie. Dans d'autres cas, le traitement au glycol provoque un déplacement du pic vers les petits angles, le chauffage améliore le pic à 10 Å, ou bien encore le minéral ne subit aucun changement, ni par glycolage, ni par chauffage. Les affinités de ces minéraux avec la vermiculite, la chlorite ou la montmorillonite sont nettes.

Une autre variété d'illite est l'illite gonflante ou « Ammersoïte » de VAN DER MAREL. Elle a été reconnue en Hollande et présente les caractéristiques des illites proprement dites et des montmorillonites. Traité au potassium, le minéral présente une raie fine à 9,96-10 Å, au calcium, une raie à 14,16-14,57 Å; glycérolé, ce minéral passe à 17,8-18,3 Å; chauffé à 530°, la raie principale revient à 10-10,6 Å. En lame orientée, on note une raie intense à 2,81 (la montmorillonite présente une raie à 3,15 Å). Le diagramme thermique différentiel est proche de celui d'une illite et différent de celui d'une montmorillonite. La capacité d'échange de bases est de 35 mé/100 g, nettement plus faible que celle d'une montmorillonite. Enfin, le rapport silice/alumine est de l'ordre de 3,2-3,3. Toutes ces données, intermédiaires entre celles d'une illite et d'une montmorillonite, expliquent le nom d'« illite gonflante » proposé par RIVIÈRE *et al.*

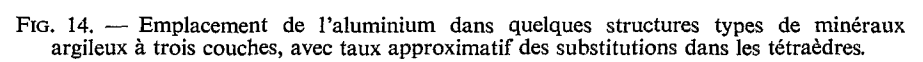
Dans les sédiments glaciaires du Canada, l'illite est considérée comme héritée; il en est de même du loess d'Amérique, d'Europe ou d'Asie.

Dans les sols, les illites parfois ferrifères sont fréquemment observées. Ce sont des constituants très ordinaires de nombreux sols de la zone tempérée (sols brunifiés par exemple), de la zone méditerranéenne (certains sols rouges), des zones tropicale et équatoriale (ils sont présents dans quelques sols ferrallitiques). En raison de cette grande répartition, les illites n'ont aucune spécificité sur le plan pédogénétique.

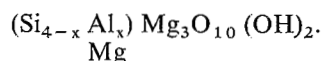
Les vermiculites

Le feuillet est constitué par deux couches tétraédriques où l'aluminium est partiellement substitué au silicium. La couche octaédrique est essentiellement magnésienne avec des substitutions possibles par du fer, du titane et de l'aluminium.

L'espace interfoliaire est variable. Il est occupé par des cations échangeables (Mg surtout), des molécules d'eau, réparties suivant une configuration



octaédrique. Il s'agit donc d'un minéral très peu alumineux, surtout magnésien.



La charge négative (0,5 à 0,75) créée par les substitutions de la couche tétraédrique est compensée par des cations interfoliaires et par l'excès de charge dû aux substitutions en couches octaédriques.

Le diagramme thermique présente les caractéristiques suivantes : entre 150 et 200°, un pic endothermique correspond à la perte de l'eau non liée qui entoure le magnésium interfoliaire ; un autre pic endothermique peut apparaître à 250-275°. La perte de l'eau hydroxylée a lieu entre 500° et 800°, suivie par un pic exothermique dû à une restructuration du résidu silicaté.

Le diagramme X présente un pic principal à 14 Å. La vermiculite ne gonfle pas aux polyalcools et, par chauffage à 550°, le pic principal est ramené à 10 Å.

Les vermiculites sont des minéraux très fréquents du milieu tempéré, méditerranéen et subtropical (1). Leur identification en milieu tropical ou équatorial est récente.

Bien que les vermiculites soient généralement des minéraux magnésiens trioctaédriques, on doit considérer que les vermiculites des sols sont souvent des minéraux dioctaédriques alumineux qui résultent de l'altération de mica muscovite (2). Leur espacement principal est de 14 Å et non 10 Å. Il s'agirait d'édifices caractérisés avant tout par la présence d'aluminium plus ou moins hydroxylé en position interfoliaire ; ce sont des intergrades en voie de chloritisation.

Les smectites (3)

Ce sont des minéraux à espacement variable et gonflant.

Ils sont constitués par un feuillet où deux couches tétraédriques enserment une couche octaédrique. De nombreuses substitutions se produisent dans ces couches : l'aluminium, le magnésium ou le fer peuvent se substituer au silicium. Les déficits de charge sont compensés par des ions métalliques tels que Ca, Na, K, Mg, situés dans le feuillet ou bien dans l'espace interfoliaire. Les ions situés entre les feuillets sont hydratés et échangeables. La charge du feuillet est comprise entre 0,2 et 0,6. L'espace interfoliaire a une épaisseur variable : on peut l'augmenter en y introduisant un polyalcool ou bien le réduire par la chaleur. A l'état naturel, deux couches d'eau sont présentes et l'épaisseur de l'ensemble des feuillets plus l'espace interfoliaire est de 12 à 14 Å.

Les smectites ont été divisées en deux groupes : trioctaédriques et dioctaédriques.

Les minéraux trioctaédriques ont une couche octaédrique essentiellement magnésienne et sont représentés par l'ensemble stevensite-saponite-hectorite. Ils dérivent de la formule du talc : $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

BROWN, 1953.
HATHAWAY, 1955.

MERING et PEDRO, 1969.

(1) AOMINE et KAWASAKI, 1963 ; ESTEULE, GUYADER, TOUFFET, 1971 ; HETIER et TARDY, 1969 ; KATO, 1965 ; LAMOUROUX, 1971 ; LOUGHNAN, GRIM, VERNET, 1962 ; MARTIN-VIVALDI *et al.*, 1961 ; MILLOT, 1964 ; NOVIKOFF, 1969 ; PAQUET, 1970 ; RICH et COOK, 1961 ; SIEFFERMANN, 1969 ; TARDY, 1969.

(2) Comme pour les chlorites dioctaédriques, le nombre d'alumines en position octaédrique est légèrement supérieur à 2.

(3) Nom adopté par le Comité International de Classification et Nomenclature des Minéraux Argileux en 1963.

Dans le cas de la saponite, un peu d'aluminium peut prendre place dans la couche tétraédrique. Les autres membres ne renferment pas d'aluminium.

GRUNER, 1934.

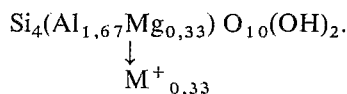
HENDRICKS, 1938.

RAYNER et BROWN, 1964.

Les minéraux dioctaédriques présentent une couche octaédrique surtout alumineuse, ils dérivent, par substitution en couche tétraédrique ou octaédrique, de la pyrophyllite à charge nulle : $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Il s'agit dans le premier cas de montmorillonite, dans le second de beidellite.

DAMOUR et SALVETAT, 1847.

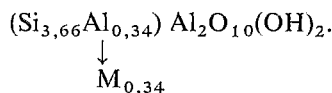
La *montmorillonite* est un minéral connu depuis longtemps. De nombreux minéralogistes ont établi sa formule et ses propriétés. Le minéral, ne présente pas de substitutions en position tétraédrique ; mais du magnésium prend la place de l'aluminium en position octaédrique :



LARSEN et WHERRY, 1925.

WEIR et GREENE-KELLY, 1962.

La *beidellite* est un minéral découvert à Beidell (Colorado, USA) et étudié depuis par de nombreux chercheurs. Il a été réexaminé, en 1962, par WEIR et GREENE-KELLY. Il n'y a pas de substitutions en position octaédrique mais de l'aluminium peut prendre la place du silicium dans les tétraèdres.



L'existence même de la beidellite a été parfois mise en question, mais de nombreux minéralogistes estiment qu'il faut un nom à un feuillet gonflant où les substitutions sont en couche tétraédrique, qu'il est d'ailleurs possible d'obtenir par synthèse. Enfin, ce type de feuillet est assez analogue à celui d'une illite dioctaédrique.

SAWHNEY et JACKSON, 1958.

Dans les sols, on passe d'une série à une autre de manière continue. Des substitutions existent à la fois dans les couches tétraédriques et dans les couches octaédriques.

Si la beidellite théorique, dont la formule est donnée ci-dessus, existe et constitue le produit le plus alumineux de l'ensemble du groupe, il est très fréquent d'avoir un remplacement d'une partie ou de tout l'aluminium des octaèdres par du fer ferrique. On aboutit alors à la *nontronite*.

Pour identifier les montmorillonites, on dispose des données physiques habituelles (couleur, densité, indice de réfraction), mais elles sont très insuffisantes et très rarement utilisées ; elles doivent être supplées par d'autres déterminations. L'analyse chimique permet de calculer le rapport silice/alumine qui est généralement compris entre 3 et 5. La capacité d'échange de cations est élevée (80 à 130 mé/100 g) et due aux nombreuses substitutions possibles.

La diffraction des rayons X demeure la méthode la plus sûre d'identification. Le pic principal est situé suivant le degré d'hydratation et le cation interfoliaire dominant, entre 12 et 15 Å. Les autres pics se situent à 5,1 et 3,05 Å. Par traitement avec un polyalcool, le pic principal passe à 17 Å ; par chauffage à 550°, il revient à 10 Å.

Si l'examen des minéraux argileux à l'aide des rayons X apporte des données sur le type de feuillet, il nous livre peu de chose sur la constitution même de ce feuillet. L'analyse thermique permet de déterminer des comporte-

ments différents de trois ensembles où le cation de la couche octaédrique est magnésien (stévensite) alumineux (montmorillonite s.s. et beidellite) ferrugineux (nontronite).

GRIM et KULBICKI, 1961.
LUCAS et TRAUTH, 1965.
TRAUTH et LUCAS, 1967, 1968.

Dans le diagramme thermique, on distingue trois crochets principaux : le premier vers 150°, endothermique, correspond généralement à un gros départ d'eau. Le second crochet endothermique dû au départ des OH est situé entre 300 et 1 000°. Il peut être simple ou double. Le troisième crochet est exothermique et compris entre 900 et 1 100°.

L'étude des deuxième crochets endothermiques et du crochet exothermique montre qu'ils sont en relation avec la constitution chimique du feuillet. Les minéraux ferrugineux ont un crochet endothermique à une température relativement basse (500°) et pas de pic exothermique, les minéraux magnésiens n'ont qu'un pic endothermique (vers 800°) et pas de pic exothermique.

Les montmorillonites alumineuses ont été divisées en deux groupes les montmorillonites « Wyoming » où les teneurs en fer sont supérieures à celles du magnésium, présentent deux réactions endothermiques entre 450 et 800° ; le dernier pic endothermique est suivi immédiatement par un pic exothermique. Les montmorillonites « cheto » où le magnésium l'emporte sur le fer, présentent un deuxième pic endothermique puis un replat avant le pic exothermique.

Les montmorillonites sont des constituants très répandus des sols. On les observe dans la plupart des sols des milieux tempérés et méditerranéens. Elles sont fréquentes en milieu tropical mais manquent à peu près complètement dans le milieu équatorial. C'est le constituant le plus abondant des vertisols.

Les minéraux interstratifiés

Un certain nombre de minéraux argileux présentent des propriétés permettant de les rattacher non plus à l'un des minéraux précédemment définis, mais encore à deux types différents. La nouvelle unité a une épaisseur égale à la somme des épaisseurs des unités constituantes.

Les minéraux interstratifiés peuvent être constitués de diverses façons. Dans les uns, l'empilement se fait régulièrement. La succession des feuillets s'effectue dans un ordre bien défini. On aboutit dans ce cas à de véritables minéraux qui ont reçu des noms particuliers. Chez d'autres, l'empilement se fait au hasard. On parlera pour l'ensemble d'« édifices interstratifiés ».

La nomenclature des minéraux de ce type pose un certain nombre de problèmes dus à la nature particulière des produits. Ils ne doivent pas être constitués par l'empilement de feuillets définis précédemment. On dira que l'édifice se comportera *comme ceux* de tel ou tel minéral dont on a pu identifier le feuillet par l'étude aux rayons X. Le comportement de l'espace interfoliaire aux polyalcools et à la chaleur permet de les qualifier. On peut distinguer avec LUCAS, 4 types de feuillets :

- espace interfoliaire stable, insensible à traitement par chaleur et glycol - distance 10 Å ; analogue à illite 10
- espace interfoliaire stable insensible à chaleur et traitement au glycol, analogue à chlorite 14_C
- espace interfoliaire variable, sensible à glycol et chaleur, analogue à smectite 14_M

— espace interfoliaire variable, stable à glycol, sensible à la chaleur, analogue à vermiculite 14_v

En associant ces types de feuillets, on peut obtenir diverses combinaisons dont certaines ont reçu des noms particuliers comme :

corrensite 14_C - 14_M

allevardite 10 - 14_M

Cependant, certains noms couramment utilisés dans la littérature paraissent s'appliquer à des produits assez différents.

TARDY, 1969.

C'est ainsi que « hydromica » dans les ouvrages français désigne un interstratifié mica-vermiculite ou un édifice dioctaédrique où la substitution reste analogue à celle d'un mica. Dans la littérature soviétique traduite en anglais (Soviet Soil Science), on est conduit à penser que ce terme est souvent l'équivalent d'illite.

BROWN, 1961.

Chez les auteurs anglais, le terme de « hydrous mica » est appliqué à toute forme d'argile micacée avec ou sans interstratification. Il s'agit d'un produit hydraté, pauvre en silice, intermédiaire entre le mica et la vermiculite. Pour FARMER et WILSON l'hydrobiotite est un interstratifié à alternance régulière d'unités donnant des réflexions à 12 et 24 Å.

HEYSTEK, 1955.

FARMER et WILSON, 1970.

Pour les minéralogistes russes, l'hydrobiotite est un interstratifié régulier ou non, partiellement privé de potassium entre la biotite et la vermiculite.

GORBUNOV, GRADUSOV et
TRAVNIKOVA, 1964.

Un minéral interstratifié et alumineux dont il est maintenant parfois question est un interstratifié kaolinite-beidellite alumineux. Il a été décrit au Japon, dans le paléogène du bassin parisien, dans les dépôts paléogènes du Yucatan (Mexique) (1). Il ne paraît pas avoir été encore signalé dans les sols.

Quoi qu'il en soit de la nomenclature adoptée, l'identification correcte de ces minéraux ne peut se faire sans recours aux rayons X. Dans tous ces minéraux, la place de l'aluminium sera celle qu'il occupe dans les couches tétraédriques et octaédriques des feuillets élémentaires.

Les minéraux à couches intercalaires d'aluminium

GRIM et JONES, 1954.

FRINCK, 1965.

Des travaux récents ont montré que certains minéraux à trois couches comme la vermiculite ou la montmorillonite pouvaient présenter une couche d'aluminium dans l'espace interfoliaire. Cette couche n'est généralement pas continue et est qualifiée d'« îles », pour désigner une répartition au hasard, des masses alumineuses. On utilise aussi l'expression d'« atoll » pour indiquer que ces masses sont solidement enracinées. Ces minéraux ont un espacement réticulaire de 14 Å. Lorsqu'on les traite par un polyalcool, ils gonflent car les îlots sont insuffisants pour empêcher la pénétration du produit organique. Au chauffage par contre, ces îlots empêchent l'écrasement et l'espacement demeure à 14 Å. De tels édifices présentant certains comportements des chlorites ont reçu le nom de « chlorite gonflante » ou « pseudo-chlorite ». Cette parenté avec la chlorite a suscité d'autres noms comme « chlorite-like intergrade » ou bien encore « intergrade chlorite-montmorillonite » ou « chlorite-

KLAGES et WHITE, 1957.
WEED et NELSON, 1962.

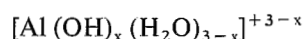
(1) SUDO, HAYASHI, 1956 ; SHIMOYAMA, JOHNS et SUDO, 1969 ; TRAUTH, SOMMER et LUCAS, 1969 ; SCHULTZ, SHEPARD, BLACKMON et STARKEY, 1971.

JACKSON, 1965a.
DIXON et JACKSON, 1962.
SLAUGHTER et MILNE, 1960.
SAWHNEY, 1960b.

vermiculite ». Actuellement, on utilise volontiers les termes de montmorillonite-Al », « vermiculite-Al » ou « chlorite-Al », suivant le comportement aux rayons X du feuillet débarrassé de son aluminium interfoliaire (chauffage à 500°, traitement aux polyalcools, etc.).

Différents réactifs (1) ont été préconisés pour enlever cet aluminium interfoliaire : il s'agit le plus souvent de complexants comme le citrate de sodium normal ou le fluorure de sodium ammonium. Ces sels ont été employés seuls ou en combinaison avec la potasse ou l'acide chlorhydrique.

Pour KLAGES et WHITE, cet aluminium interfoliaire répondrait à une formule générale du type :



où x varie avec le pH.

La présence de cet aluminium interfoliaire a pour effet de réduire la capacité d'échange par blocage stérique des sites d'échange rendus difficilement accessibles aux cations d'échange. Par ailleurs, la présence des « îles » maintient ouverts les feuillets et empêche leur fermeture par les ions potassium.

Les conditions d'apparition de ces minéraux ont été examinées par divers auteurs comme RICH aux USA, TARDY en France. Pour RICH, les conditions les plus favorables sont une altération modérée, un pH de l'ordre de 5,0, peu de matière organique, des hivers doux et humides, des étés secs. Dans ces conditions, l'aluminium interfoliaire est plus souvent observé dans les horizons A que dans les B. Si la réaction du sol est neutre ou alcaline, c'est le magnésium qui a tendance à se mettre entre les feuillets.

L'origine de l'aluminium peut être double. Le métal peut provenir de l'altération de minéraux primaires voisins ou bien résulter du vieillissement d'argiles acides. GIROD et LACROIX ont montré qu'une solution acide passant sur un mélange de kaolinite et de montmorillonite nourrit la montmorillonite avec de l'aluminium fourni par la kaolinite. L'alumine amorphe est une forme intermédiaire possible avant la fixation entre les feuillets.

La répartition, actuellement connue, de ces minéraux alumineux est probablement insuffisante pour tenter d'établir des corrélations précises avec les conditions climatiques actuelles ; ils ne sont connus que dans les sols. RICH a dressé une longue liste de localités où ils ont été identifiés. Elles appartiennent le plus souvent aux climats tempérés ou subtropicaux.

Des minéraux à 14 Å apparentés à la vermiculite avec une couche d'aluminium intercalaire ont été décrits au Japon dans des sols latéritiques dans des andosols formés en conditions acides et sous climat chaud et humide.

L'incorporation de l'aluminium à un réseau de kaolinite ou d'hydroxyde doit s'effectuer rapidement. Une étude effectuée dans les Vosges a permis de constater que, dans cette région, la montmorillonite-Al était associée à des sols ayant les caractères de podzols, la chlorite-Al aux andosols, la vermiculite-Al aux crypto-podzols et aux sols bruns andiques. L'alumine amorphe, fréquente dans ces sols, est estimée servir de relais à l'aluminisation des feuillets des minéraux argileux. Dans les sols bruns forestiers on trouve également des minéraux à intercalations d'aluminium. Pour certains auteurs, ces intergrades alumineux sont considérés comme des précurseurs de la kaolinite.

RICH, 1968.
TARDY, 1969.

TARDY et GAC, 1968.

GIROD et LACROIX, 1960.

JACKSON, 1962.
RICH, 1968.

MITSUCHI, 1968.
EGAWA et OSHIKAMO, 1963.

HETIER et TARDY, 1969.

SCHEFFER *et al.*, 1961.
TARDY, 1969.
JACKSON, 1962.

(1) RICH, 1960, 1966 ; BARSHAD, 1954 ; TAMURA, 1958 ; JONES, MILNE et ATTWIL, 1964 ; SAWHNEY, 1960 ; WEED et NELSON, 1962 ; FRINCK, 1965.

2.4.2. Les structures phylliteuses à 2 couches : kaolinite et halloysite

Le feuillet de ces minéraux est constitué par une couche tétraédrique centrée sur le silicium et une couche octaédrique centrée sur le magnésium ou l'aluminium. Les minéraux magnésiens appartiennent au groupe de l'antigorite et ne sont pas examinés ici. Les minéraux alumineux appartiennent au groupe de la *kaolinite* de formule $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$.

GRUNER, 1932.
BRINDLEY et ROBINSON, 1946.

La structure de ce minéral est bien connue depuis les travaux de GRUNER et ses successeurs.

Le feuillet est électriquement neutre, son épaisseur est d'environ 7 Å ; aucune substitution n'intervient, ni dans la couche octaédrique, ni dans la couche tétraédrique. Il n'y a donc pas de cation entre les feuillets. Les liaisons entre ceux-ci s'effectuent entre les ions oxygène de la couche tétraédrique et les ions hydroxyle de la couche octaédrique du feuillet suivant, par l'intermédiaire de ponts hydrogène.

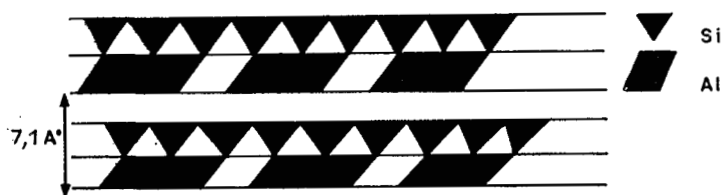


FIG. 15. — Emplacement de l'aluminium dans une kaolinite.

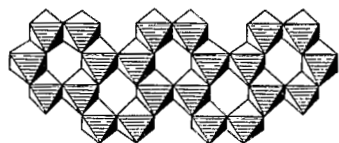


FIG. 16. — Structure de la gibbsite. Un emplacement octaédrique sur trois est vide.

La kaolinite est un produit blanc, de dureté 2,0 à 2,5, de densité 2,4 à 2,6, d'indice de réfraction 1,55 à 1,57, de biréfringence faible. A l'analyse thermique, un important crochet endothermique existe à 550° qui correspond au départ de l'eau de constitution, tandis qu'un crochet exothermique est situé entre 900° et 1 000°. Aux rayons X, les raies principales sont 7,1 Å et 3,55 Å. Les polyalcools ne peuvent s'introduire entre les feuillets et provoquer de gonflement. Le chauffage à 550° s'accompagne de la disparition des raies. La composition chimique est très constante et le calcul du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ peut servir à identifier le produit (s'il n'y a pas d'autre minéral argileux présent). La capacité d'échange est très faible (7 à 12 mé/100 g).

La kaolinite bien cristallisée (se présentant en plaquettes à contour hexagonal au microscope électronique) est présente dans les sédiments ; dans les sols, on aura plutôt de la kaolinite désordonnée où l'empilement s'effectue de manière quelconque. Il s'agit alors de « *fireclay* ».

L'*halloysite* est très proche structuralement de la kaolinite. La présence de deux couches d'eau entre les feuillets porte l'espacement réticulaire à 10 Å. Par déshydratation ménagée à 50°, cette distance s'abaisse à 7,3 Å. La capacité d'échange est nettement plus élevée (30 mé/100 g).

Les diagrammes X sont en faveur d'un faible degré de régularité qui augmente par déshydratation. Le diagramme thermique présente un pic endothermique asymétrique. Le rapport silice/alumine serait systématiquement inférieur à 2,0 (autour de 1,85), pour BRAMAO ceci paraît dû à quelques substitutions dans la couche tétraédrique.

L'analyse thermique, jointe à divers traitements chimiques peut être également utilisée pour évaluer la quantité d'*halloysite* en présence d'hydroxydes comme la goethite et la gibbsite.

CHUKROV et al., 1966.

BRAMAO, 1952.

McKENZIE et ROBERTSON, 1961.

BATES *et al.*, 1950.

HOPF et KITTRICK, 1964.

L'observation au microscope électronique permet de voir ce minéral, généralement sous la forme de tubes qui sont interprétés comme de fines plaquettes enroulées sur elles-mêmes. Ces formes tubulaires ont été attribuées à une incompatibilité entre les couches octaédrique et tétraédrique. Pour HOPE et KITTRICK, il peut s'agir de tensions superficielles. Un échantillon non déshydraté, traité par le froid, donne des plaquettes, alors que, dans des conditions normales, il donne des tubes. Une kaolinite traitée par du nitrobenzène et gelée, donne des plaquettes, mal formées ; sans l'intervention du froid, on obtient des tubes.

Outre les tubes, l'halloysite se présente également sous forme d'amas glomérulaires (1) avec des plaquettes courbes emboîtées, rappelant l'aspect d'un oignon. Ces formes ont été décrites au Japon, en Nouvelle Zélande. Elles ont été observées récemment au Cameroun.

BRINDLEY *et al.*, 1963.

BRINDLEY et SOUZA-SANTOS, 1966.

La *métahalloysite* résulte de la déshydratation partielle de l'halloysite avec une distance réticulaire de 7,3 Å. Le pic à 4,4 Å devient alors le plus important.

DOUILLET et NICOLAS, 1969.

La nomenclature des kaolinites est actuellement en cours de révision en tenant compte de critères morphologiques (tubes et plaquettes) et des états d'hydratation (état anhydre, hydraté et déshydroxylé). Des propositions ont été faites pour diviser l'ensemble kaolinite-halloysite en deux groupes différant par l'aspect morphologique et l'écart réticulaire : à 7 Å, kaolinite ; à 10 Å, hydrokaolinite.

2.5. LES STRUCTURES À UNE COUCHE

Les hydroxydes appartiennent à deux groupes : les trihydroxydes $\text{Al}(\text{OH})_3$ et les oxhydroxydes AlOOH . Les uns et les autres sont présents dans les sols.

2.5.1. Les hydroxydes $\text{Al}(\text{OH})_3$

DANA, 1944.

MEGAW, 1937.

SAALFELD, 1959.

LIPPENS, 1961.

La *gibbsite* cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres ont été déterminées avec précision par divers auteurs, qui ont obtenu les valeurs suivantes :

$$a = 8,62 \text{ à } 8,68 \text{ Å} ; \quad b = 5,07 \text{ Å} ; \quad c = 9,70 \text{ à } 9,72 \text{ Å} ;$$

$$B = 94^\circ, 32 \text{ à } 94^\circ, 54^\circ.$$

DUVAL et LECOMTE, 1941.
PAULING, 1960.

La structure du minéral a montré que la disposition générale des ions hydroxyles et les ions aluminium est proche de celle de la brucite : $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Les atomes d'aluminium sont compris entre deux couches d'ions hydroxyle, placés de telle sorte qu'un ion hydroxyle d'une couche $-Z$ se trouve placé au-dessus du centre d'un triangle formé par trois ions hydroxyle d'une couche $+Z$. Chaque ion aluminium est donc entouré par trois ions hydroxyle d'une couche $+Z$ et trois ions hydroxyle d'une couche $-Z$. Il est donc au centre d'un octaèdre. La projection des ions hydroxyle sur un plan perpendiculaire

(1) BIRELL *et al.*, 1955 ; KINOSHITA, MUCHI, 1954 ; SUDO, TAKAHASHI, 1955 ; KURA BAYASHI et TSUCHITA, 1960 ; SIEFFERMANN et MILLOT, 1968 ; SIEFFERMANN, JEHL et MILLOT, 1968 ; VERNET, 1970.

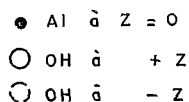
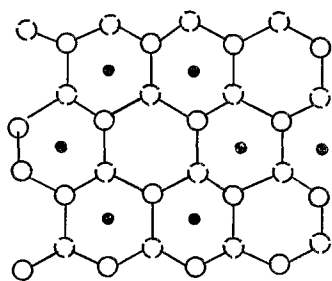


FIG. 17. — Dans la gibbsite, tous les OH ne sont pas dans le même plan que les Al.

FRINCK et PEECH, 1962.
 KITTRICK, 1966.

WATSON *et al.*, 1955.

LACROIX, 1913, 1926.

WEISER, 1929.
 HARDY, 1931.
 HARDY et RODRIGUES, 1939.

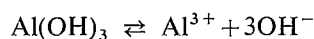
SASVARI, 1956.
 WATSON *et al.*, 1955.

GROSS et HELLER, 1963.

aux couches est un hexagone. Les octaèdres sont jointifs par leurs arêtes, ce qui fait que deux octaèdres voisins ont deux ions hydroxyle en commun. La liaison entre les doubles couches est assurée par des ponts hydrogène. Mais pour la gibbsite, une différence importante apparaît avec la brucite, puisque une position actaédrique sur trois est vide.

La gibbsite se présente rarement en cristaux de taille suffisante permettant une bonne observation au microscope. A Madagascar, toutefois, on a pu l'observer sous forme de paillettes blanches ou jaunâtres d'un à deux centimètres. La densité est 2,3 - 2,4. La dureté est 2,2 à 3,5 mhos; les indices de réfraction 1,565 à 1,595 (avec biréfringence 0,015 à 0,030, biaxe positif).

La solubilité est très réduite. Le produit de solubilité théorique est de $10^{-33,8}$. Les valeurs s'obtiennent à partir de l'équation :



gibbsite, avec

$$K_{so} = (\text{Al}^{3+})(\text{OH}^-)^3$$

Les exposants obtenus pour K_{so} sont -33,5 pour FRINCK et PEECH, -34,0 pour KITTRICK. Il semble donc difficile d'envisager des mouvements de l'aluminium par dissolution de la gibbsite.

Pour identifier correctement la gibbsite, on peut faire appel à l'analyse thermo-pondérale (important départ d'eau à 250°) et à l'analyse thermique différentielle (crochet endothermique important vers 330°, se superposant malheureusement avec celui de la goethite). L'identification de la gibbsite aux rayons X est commode ; le pic principal est situé à 4,85 Å, dans une région du spectre peu encombrée. Au microscope électronique, la gibbsite apparaît sous forme de prismes hexagonaux.

L'analyse chimique peut toujours être employée pour détecter la gibbsite dans l'examen des sols tropicaux. Elle a été utilisée avec maîtrise par LACROIX dans ses études sur les sols de Guinée et de Madagascar. La présence de gibbsite, à côté de la kaolinite provoque un abaissement du rapport silice/alumine. La fixation d'alizarine (sous sa forme sulfonée) par la gibbsite a été utilisée en vue de son identification et même de son dosage.

La gibbsite est un des constituants essentiels des bauxites et des sols tropicaux. On la connaissait dans les sols des régions méditerranéennes. On l'identifie de plus en plus souvent dans des sols des régions tempérées. Les problèmes, nombreux, soulevés par ce minéral seront évoqués dans divers chapitres ultérieurs.

La *bayerite*, ou $\alpha\text{Al}(\text{OH})_3$ est un produit alumineux essentiellement de synthèse. C'est lui qui est obtenu industriellement dans le procédé Deville-Péchiney. On l'obtient également par vieillissement de gels d'aluminium au laboratoire ; dans certaines conditions, la dialyse de gels impurs permet d'aboutir à la bayerite. En fait, dans les produits naturels, cet hydroxyde n'est connu avec certitude ni dans les bauxites, ni dans les sols. Le spectre X est différent de celui de la gibbsite. Au microscope électronique, la bayerite se présente sous forme de somatoïdes irréguliers. Par vieillissement, elle se transforme en gibbsite. C'est sans doute la raison pour laquelle la bayerite est si rare et la gibbsite si abondante dans les produits naturels. La bayerite a été cependant signalée dans des roches sédimentaires en Israël, associée à de la calcite et du gypse ; elle se présente en fibres très fines.

VAN NORSTRAND *et al.*, 1956.

PAPEE *et al.*, 1958.
HAUSCHILD, 1963.

LIPPENS, 1961.
WALL *et al.*, 1962.
HATHAWAY et SCHLANGER, 1962.
MARIC, 1969.

La *nordstrandite* est le troisième trihydroxyde. Il a été mis en évidence par van NORSTRAND et ses collaborateurs, en examinant des spectres de rayons X où certaines raies ne pouvaient pas être attribuées à des produits connus. Ces mêmes raies ont été obtenues dans des préparations au laboratoire. Le spectre d'absorption dans l'infra-rouge permet d'établir l'existence de liaisons hydrogène. La structure consiste en une alternance de feuillets de gibbsite et de bayerite. La densité est 2,57. Cet hydroxyde a été considéré surtout comme un produit de synthèse. Mais son existence a été démontrée dans les sols de Sarawak et de Guam. En Yougoslavie, la *nordstrandite* a été identifiée dans des bauxites et des terra rossa (1).

2.5.2. Les hydroxydes $AlOOH$

EWING, 1935.
PAULING, 1960.

Le *diaspore*, $\alpha AlOOH$, orthorhombique, est un minéral dont la structure est analogue à celle de la goethite.

L'aluminium y occupe des positions octaédriques avec, aux sommets, des ions oxygène ou hydroxyle. Les octaèdres sont jointifs par les bords et sont alignés en doubles files, à la manière de ce qu'on observe chez le rutile. Ces doubles files sont disposées dans des plans en alternance avec des espaces vides. La cohésion de l'ensemble est assurée par des ponts hydrogène (fig. 18). Ce produit est rarement observable en cristaux visibles à l'œil nu. Il décrépité vivement lorsqu'il est chauffé dans un tube. Sa dureté est 6,5 à 7, son poids spécifique 3,3 à 3,5. Au microscope, ce minéral se présente sous la forme de lamelles maclées en croix. L'indice de réfraction est élevé : 1,702 à 1,750, la biréfringence forte : 0,048. Sa caractérisation est possible par le spectre de rayons X (raie principale à 3,98 Å), par son diagramme d'analyse thermique différentielle et pondérale (le départ de l'eau se produit à 450 - 500°).

DE LAPPARENT, 1930.

EWING, 1935.

MILLIGAN et MCATTEE, 1956.

PAULING, 1960.

La *boehmite*, ou $\gamma AlOOH$, orthorhombique, est un minéral dont la structure est analogue à celle de la lépidocrocite. L'aluminium est encore disposé au centre d'octaèdres avec des ions oxygène et hydroxyle aux sommets. Les octaèdres constituent un feuillet de deux couches. Dans chaque couche, les octaèdres sont jointifs par une arête pour former une file, et chaque file reliée à la file suivante par un sommet. Deux couches de ce genre sont emboîtées les unes dans les autres. Les feuillets constitués de cette double couche sont reliés par des ponts hydrogène. La boehmite est grise, brunâtre ou rougeâtre, sa dureté est de 3,5 à 6,5, sa densité 3,01 à 3,06. Au microscope, elle se présente sous forme d'agrégats irréguliers, ou en tablettes orthorhombiques. Son indice de réfraction est de 1,645 à 1,660, sa biréfringence 0,015. Son diagramme de rayons X donne une raie majeure à 6,11 Å. A l'analyse thermique différentielle, le crochet endothermique correspondant à la perte d'eau hydroxylée, varie de 450 à 600°.

COLMET-DAAGE, 1968.
TERCINIER, 1971.
HOCART et DE LAPPARENT, 1929.
BELINGA, 1972.
NICOLAS et BELINGA, 1969 ;
DE LAPPARENT, 1930, 1935.

De ces deux oxyhydroxydes, la boehmite est seule observée dans les sols, bien que peu fréquemment ; la boehmite a été remarquée en abondance et avec une particulière netteté dans des sols associés à des calcaires : à Haïti d'une part et aux Iles Loyauté d'autre part. L'existence de cet hydroxyde a été attribuée à la présence abondante de calcaire qui inhiberait la formation de minéral argileux. La boehmite est signalée également dans les cuirasses.

(1) Déterminations par BARDOSSY.

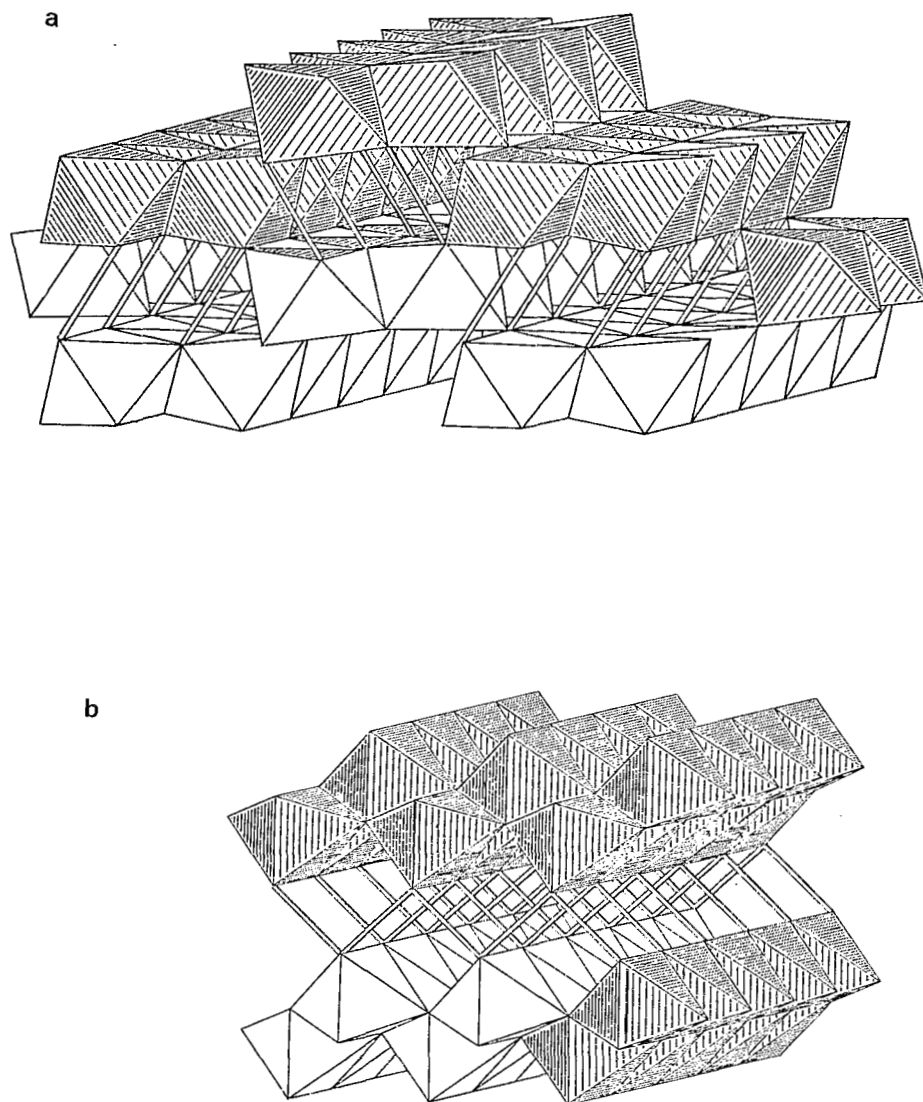


FIG. 18. — Structure des oxyhydroxydes, d'après EWING, 1935, WELLS, 1962.
(a) diaspore - (b) boehmite.

LJUNGGREN, 1958.

Le diaspore a été observé une fois cependant dans les matériaux pyroclastiques andésitiques du Honduras. Par contre, ces deux produits sont des constituants tout à fait courants des bauxites, surtout dans celles qui sont antérieures au crétacé (1).

On a parfois pensé qu'il existait des produits moins hydratés que la gibbsite et plus hydratés que la boehmite. C'était le point de vue des découvreurs

(1) BRACEWELL, 1962 ; BARDOSSY, 1962 ; DE WEISSE, 1947 ; PEYRONNET, 1966, 1969.

de la bauxite. Plus tard, en U.R.S.S., on a pensé qu'il existait une kamenskite (1), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Mais, par la suite, on a reconnu qu'il devait s'agir de mélanges contenant du corindon

2.6. LES OXYDES

Le *corindon*, Al_2O_3 . C'est un minéral que l'on trouve dans différentes roches métamorphiques basiques et ultrabasiques au contact de filons acides. Mais ce minéral n'est généralement pas un produit d'altération des minéraux constitutifs des roches. Il n'y apparaît que dans les produits du métamorphisme des bauxites.

ROUTHIER, 1963.

BENESLAVSKY, 1958.

GORDON, TRACEY, ELLIS, 1958.

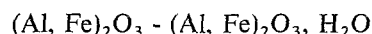
SHERMAN, 1957.

A Samos, la samosite est une bauxite à corindon, diaspoire, chloritoïde et magnétite ; à Naxos, les minéraux sont : corindon, disthène, andalousite et staurotide ; leur mélange est présent dans l'émeri. La présence de corindon dans les bauxites a été signalée à diverses reprises. En U.R.S.S., le gisement du Salair (Lac Baïkal) présente des intrusions de dykes de roches éruptives au contact desquelles le corindon a été identifié. En Arkansas, U.S.A., un faciès particulier, le « bird's eye ore » contient jusqu'à 71 % d'alumine avec 16,6 % de perte au feu, indiquant la présence très probable de corindon. Il en est de même aux Hawaii, où des teneurs atteignant 75 % ont également été trouvées.

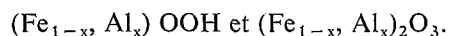
Le remplacement d'aluminium par du fer est connu dans de nombreux minerais riches en oxydes et hydroxydes. En raison de la similitude du fer et de l'aluminium (en ce qui concerne valence et rayon ionique), le remplacement peut s'effectuer sans grosses difficultés.

On a décrit une alumo-limonite :

JANOT et GIBERT, 1970.



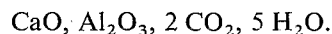
des hématites et goethites alumineuses :



2.7. PRODUITS ALUMINEUX DIVERS

Il existe dans les sols, et le plus souvent dans les bauxites, un certain nombre de produits alumineux peu fréquents, caractérisés par la présence d'anions particuliers tels que carbonate, phosphate ou sulfate.

L'*alumo-hydrocalcite* répond à la formule :



BENESLAVSKY, 1958.

KAUTZ, 1968.

PATTERSON, 1967.

Elle a été observée dans des bauxites en U.R.S.S. et dans des produits d'altération des dolomites en Allemagne. On suppose que ce produit dérive de la kaolinite sous une influence hydrothermale ; on obtient en même temps de l'allophane, de la gibbsite et de la goethite. Un carbonate sodique, la *dawsonite* $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ a été identifié dans les schistes du bassin de Piceance au Colorado ; il est associé à du bicarbonate de sodium. On connaît enfin un

(1) Cité par BENESLAVSKY, 1962.

DUFFIN et GOODYEAR, 1960.

BRINDLEY et COMER, 1960.

carbonate basique d'aluminium la *scarbroïte* $\text{Al}_2(\text{CO}_2)_3, 12 \text{Al}(\text{OH})_3$ étudiée par divers minéralogistes, à partir d'échantillons provenant de fissures dans des grès de Scarborough dans le Yorkshire (G.-B.). Les deux dernières espèces n'ont été observées que dans des roches et non dans des sols.

HENDRICKS, 1937.

Il existe un certain nombre de sulfates. L'*alunite* $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ est rarement observée dans les sols. Il faut que soient réunis des ions sulfate, potassium et aluminium ; ceci ne se réalise qu'à proximité de massifs granitiques ou volcaniques acides. La formule de l'alunite a été établie par HENDRICKS ; ce minéral est à rapprocher des jarosites ferrugineuses :

$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	alunite
$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	jarosite
$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	natro-jarosite
$\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	ammonio-jarosite

KERR et KULP, 1948.

Les courbes d'analyse thermique différentielle de ces produits ont été établies par KERR et KULP. Elles permettent de différencier l'alunite de la jarosite sur les bases suivantes :

alunite crochets endothermiques à 550-600° et 800°,
jarosite crochets endothermiques à 450° et 600°.

BENESLAVSKY, 1958.
BARDOSSY, 1962.

Dans certaines bauxites d'U.R.S.S. ou de Hongrie, on a pu observer ce produit qui résulte de l'action de sulfates postérieurement à la formation de la masse alumineuse.

BALDANZA et VIANELLI, 1967.

LOMBARDI, 1967.

L'alunite a été observée comme produit de transformation hydrothermale de matériaux volcaniques des Iles Lipari et du Latium. Elle est assez fréquente dans différents états de l'Ouest des U.S.A. (Arizona, Utah, Colorado, Wyoming, etc.) (1). Dans certains schistes, on estime que l'alunite résulte de l'action d'acide sulfurique (provenant de l'oxydation de pyrites) sur les minéraux potassiques du schiste. L'abondance de l'alunite est telle aux U.S.A. qu'on la considère comme un produit de remplacement éventuel de la bauxite.

Les phosphates d'alumine constituent un ensemble assez complexe. Il en existe à l'état naturel une variété assez grande et il faut en ajouter d'autres qui résultent de la réaction d'engrais phosphatés sur des sols riches en hydroxydes.

Les phosphates d'alumine les plus simples sont les suivants :

LINDSAY, PEECH et CLARK, 1959.

(a) Des phosphates alumineux ou alumino-ferriques la *variscite* $\text{PO}_4\text{Al}, 2 \text{H}_2\text{O}$. Son produit de solubilité varie suivant les auteurs de $10^{-30,5}$ à $3 \cdot 10^{-23}$ à 25°. Dans les sols, l'équilibre entre la variscite et les ions constitutifs n'est atteint que très lentement. On signale la présence au Sénégal d'*augelite* $\text{PO}_4\text{Al}_2(\text{OH})_3$.

La *wavellite* $(\text{PO}_4)_2\text{Al}_3(\text{OH})_3, 5 \text{H}_2\text{O}$; la *barandite* $\text{PO}_4(\text{Al}, \text{Fe}), 2 \text{H}_2\text{O}$ sont assez voisins de la variscite.

TERCINIER, 1972.
CAPDECOMME, 1952.

(b) Des phosphates alumino-calciques. Ce sont les *crandallites* pour lesquels plusieurs formules ont été proposées : $(\text{PO}_4)_2\text{Al}_3\text{Ca}(\text{OH})_5, \text{H}_2\text{O}$; $(\text{PO}_4)_2\text{Al}_3\text{Ca}(\text{OH})_6, \text{H}_2\text{O}$.

(1) SWINEFORD, MACNEAL et CROMPTON, 1954 ; SHERIDAN et ROYSE, 1970.

CAPDECOMME et PULOU, 1954.

On connaît au Sénégal, la *pallite* : $(\text{PO}_4)_8(\text{Al}, \text{Fe})_{12}\text{Ca}_3(\text{OH})_{18}, 6 \text{ H}_2\text{O}$; la *millsite* : $(\text{PO}_4)_8(\text{Al}, \text{Fe})_{12}(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2(\text{OH})_{18}, 6 \text{ H}_2\text{O}$.

SMITH et BROWN, 1959.

(c) Des phosphates aluminopotassiques, les *taranakites* sont les plus citées ; la meilleure formule paraît être $(\text{PO}_4)_8\text{Al}_5\text{K}_3\text{H}_6, 18 \text{ H}_2\text{O}$. La structure est phylliteuse avec des couches intercalaires de molécules d'eau. Le système cristallin est rhomboédrique, la densité 2,11. Un autre produit à 13 molécules d'eau a été également signalé.

On peut rapprocher de ces phosphates les *minervites* et les *palmérites*. DANA donne pour la palmérite la formule suivante : $(\text{PO}_4)_3\text{Al}_2\text{K}_2\text{H}, 7 \text{ H}_2\text{O}$. Des phosphates aluminoferriques sont également connus : la *leucophosphite* : $(\text{PO}_4)_2(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{K}, \text{NH}_4)\text{OH}, 2 \text{ H}_2\text{O}$, la *sterretite* : $(\text{PO}_4)_3\text{Al}_{2,4}\text{K}_7, 5,3 \text{ H}_2\text{O}$.

Ces différents minéraux sont généralement considérés comme des sources de phosphates et exploités comme tels. Mais les teneurs en alumine sont également élevées. Les phosphates de Floride titrent 8 à 15 % d'alumine, teneur qu'on peut multiplier par deux ou trois par un simple tamisage. Au Sénégal, le minerai titre 25 à 27 % d'alumine (pour 28 à 30 % de P_2O_5) ; au Brésil à Maranhão, il y a 31 % d'alumine pour 30 % de P_2O_5 .

2.8. CONCLUSIONS

Il existe dans les roches et les sols un nombre élevé de constituants alumineux. Ils ont été passés en revue et un accent particulier a été mis sur les problèmes de la coordination et de la structure.

On constate que dans plusieurs familles de minéraux constitutifs des roches (feldspaths, feldspathoïdes, zeolites), l'aluminium est tétracoordonné. La première de ces familles est sans doute la source la plus importante pour l'aluminium du sol. Il existe aussi de l'aluminium hexacoordonné dans bien d'autres minéraux comme silicates du métamorphisme, les amphiboles, les pyroxènes. Dans les grandes familles de minéraux du sol, l'aluminium est presque toujours hexacoordonné avec de l'aluminium tétracoordonné et en petite quantité dans certains minéraux 2/1. Un premier effet de la pédogenèse paraît donc être pour l'aluminium l'acquisition de la coordinence VI.

Dans la plupart des minéraux des roches, les structures sont très variées (réseau tridimensionnel, chaînes simples, doubles, etc.). Dans les minéraux du sol, la structure phylliteuse (à une exception près) est la règle. Dans les roches, seuls les micas et les chlorites présentent la structure phylliteuse. Un deuxième effet de la pédogenèse est donc pour l'aluminium l'insertion dans une structure phylliteuse.

On peut être tenté de classer dès maintenant les minéraux phylliteux suivant leur degré d'altérabilité. Les plus altérables sont à quatre puis à trois couches ; ils sont accompagnés de cations alcalins ou alcalino-terreux, en abondance. Les moins altérables sont à deux puis une couche. Les cations basiques disparaissent à leur tour. La silice est finalement éliminée et il ne reste plus que l'aluminium entouré d'oxygène ou d'hydroxyles. La capacité d'échange est élevée pour les minéraux à trois ou quatre couches ; elle est faible pour ceux à deux couches. Elle disparaît pour les hydroxydes. Les trois effets de la pédogenèse sont donc, pour l'aluminium, une simplification des structures, l'élimination de tous les ions en dehors des oxygènes et hydroxyles, et la perte de la charge.

Mode d'obtention au laboratoire des produits alumineux

3.1. INTRODUCTION

La synthèse, au laboratoire, des produits observés dans le sol répond à un double objectif : mieux connaître les propriétés de produits parfois difficiles à bien caractériser, par suite de leur faible quantité et leur mélange avec d'autres substances ; mieux comprendre la façon dont apparaissent les différents produits du sol. Les résultats obtenus au cours de ces synthèses se sont révélés souvent très profitables à la compréhension des phénomènes pédologiques. Cependant, il faut aussi parfois, se garder de tirer des conclusions trop rapides des résultats obtenus en laboratoire, car on n'est pas toujours en mesure d'appréhender tous les facteurs. En même temps que l'on envisagera ces synthèses, on essaiera d'estimer leur intérêt dans la compréhension de la pédogenèse.

3.2. SYNTHÈSE DES PRODUITS AMORPHES

La synthèse de deux familles de produits a été effectuée au laboratoire. Les oxydes et hydroxydes d'une part, les gels alumino-siliciques d'autre part. Ces synthèses ont permis d'obtenir des produits très variés dont on a pu ainsi mieux connaître les caractéristiques.

3.2.1. Oxydes et hydroxydes

On a fait appel à des techniques fort variées :

WISLICENUS, 1908.

KOHLSCHÜTTER, 1919.

Le traitement d'un amalgame d'aluminium, par de la vapeur d'eau, a permis d'obtenir un produit dépourvu d'anion, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on s'adresse à des sels d'aluminium. Avec des sels solides traités par des solutions ammoniacales de sels d'ammonium, on obtient des hydroxydes d'aluminium gélatineux amorphes conservant la forme extérieure des solides dont on est parti.

PAPEE *et al.*, 1958.

LIPPENS, 1961.

BRYDON et KODAMA, 1966.

On peut également s'adresser à des solutions d'alun ou de divers sels d'aluminium, nitrates ou chlorures, traitées par de l'ammoniaque (1). Mais il est difficile alors de se débarrasser des anions et d'obtenir des produits purs. Une précipitation à un pH proche de 8 et un lavage rapide fournissent de bons résultats. Mais on constate aussi que le lavage provoque un début de cristallisation.

En faisant varier différents facteurs, comme le temps de traitement des sels par une base, le pH de précipitation, le temps de contact, la température, etc., BRYDON et KODAMA ont obtenu des résultats très variables. Leur produit de départ est le chlorure d'aluminium traité par la soude entre pH 4,6 et 4,9.

(a) Au bout de deux heures, le précipité est floconneux, amorphe, et son diagramme X ne présente qu'une « bosse » vers 11 Å.

(b) Si on effectue la précipitation à froid et qu'on dialyse, on obtient de la pseudo-boehmite et la phase donnant une bosse à 11 Å.

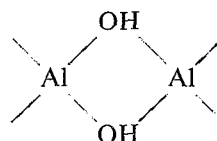
(c) Si on effectue la précipitation à froid, suivie d'une ébullition pendant 7 h accompagnée de dialyse, on obtient de la gibbsite en plus de la pseudo-boehmite et de la phase à 11 Å.

(d) Si on poursuit la dialyse pendant un mois on obtient de la gibbsite seulement.

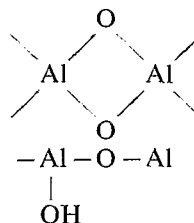
(e) Le remplacement de la soude par l'ammoniaque suivie d'une ébullition de 7 h provoque la formation de pseudo-boehmite accompagnée de la phase à 11 Å.

MARBOE et BENTUR, 1961.

MARBOE et BENTUR obtiennent deux types d'hydroxydes amorphes. Le premier est très proche de l'« α gel » de WILLSTÄTTER ou du « discrete disperse » de KOHLSCHUTTER. Il s'obtient par une précipitation rapide à partir de solutions acides froides. Il y a polymérisation de type :



Par déshydratation on obtient la bayerite puis la gibbsite, sans passer par le stade pseudo-boehmite. Le second s'obtient par addition lente d'une base à une solution d'un sel d'aluminium chaud. La polymérisation se fait par formation de :



(1) WILLSTÄTTER et KRAUT, 1923, 1924 ; WEISER et MILLIGAN, 1942 ; KRAUT et HUMME, 1931.

HOANG-VAN et TEICHNER, 1969.

Puis, par vieillissement, on obtient la boehmite. On peut aussi avoir un mélange des deux types. En opérant à partir de chlorure d'aluminium et de carbonate d'ammonium, suivis de lavage et centrifugation et d'un chauffage à 400°, on peut obtenir une alumine amorphe de très bonne qualité dépourvue d'anions et d'ammonium.

Cette variété de résultats montre que le produit amorphe est peu stable et qu'il tend à s'organiser en un produit cristallisé.

À part la technique de WISLICENUS, toutes les autres font appel à des sels d'aluminium traités, dans des conditions différentes, par des bases. Il est toujours difficile d'obtenir un produit amorphe qui ne retienne pas d'anions. L'enlèvement des anions a pour effet d'accélérer le vieillissement et l'apparition de cristaux aux dépens des produits amorphes.

Enfin, il faut signaler qu'au cours du déroulement du procédé DEVILLE-PECHINEY pour la préparation de l'alumine en vue de l'électrolyse, dans lequel l'aluminate de sodium est traité par du gaz carbonique, on obtient d'abord un produit amorphe qui évolue dans un milieu alcalin et chaud successivement en pseudo-boehmite, bayérite et gibbsite. On obtient donc les produits cristallisés par une autre voie, la conjonction de la chaleur et d'un milieu alcalin.

On voit donc que l'obtention de produits amorphes se heurte à deux difficultés. D'une part, la présence d'anions ne peut guère être évitée lorsque l'on part de sels ; mais l'enlèvement de ces anions s'accompagne généralement d'un début de cristallisation. D'autre part, la dialyse, l'augmentation des ions OH^- , favorisent toujours l'apparition de l'état cristallin.

Caractéristiques des produits obtenus.

L'aspect physique, observé au microscope électronique est très divers et dépend beaucoup de la façon dont on a opéré. Les hydroxydes obtenus par la méthode de WISLECENUS se présentent sous l'aspect de fibres très longues et très fragiles. Certains produits obtenus par des modes opératoires de WILLSTÄTTER ou de KRAUT *et al.* ont été étudiés par WATSON *et al.* Ils se présentent sous la forme de sphérules de 50 Å et moins. Lors de l'altération expérimentale des laves vitreuses et des verres volcaniques, PEDRO a obtenu des éléments amorphes présentant un faciès sphérolaire constitué par des particules rondes de très petite taille (30 à 40 Å), ou un faciès globulaire représenté par des boules dont le diamètre varie entre 400 Å et 2 μ . Ces faciès montrent que des produits amorphes de constitution variée tendent à se présenter sous cette forme arrondie de petite taille.

Le vieillissement des produits gélatineux aboutit à la formation de feuillets très minces et fripés. L'examen aux rayons X fournit des bandes larges et évasées correspondant à l'emplacement des pics de la boehmite. Ces produits, de cristallinité fruste, sont dénommés « pseudo-boehmite ». Ils apparaissent au cours de diverses synthèses mais ne peuvent être considérés obligatoirement comme des précurseurs de la boehmite. Un vieillissement prolongé des produits précités à pH élevé aboutit à un mélange de trihydroxydes avec de la boehmite, tandis qu'un traitement à 200° à l'autoclave permet d'obtenir la boehmite en une heure.

Les teneurs en eau des produits amorphes sont très fortes dès le départ et diminuent graduellement avec le temps. Simultanément, la surface spécifique augmente puis diminue lorsque le produit commence à cristalliser.

Un échantillon préparé par précipitation d'un sulfate d'aluminium par l'ammoniaque contient dès le départ 40 % d'eau avec une surface spécifique

WATSON *et al.*, 1955.

PEDRO, 1964.

CALVET *et al.*, 1953.
PAPEE *et al.*, 1958.

de 12 m²/g. Au bout de 166 heures, la teneur en eau n'est plus que 26,7 % mais avec une surface spécifique de 230 m²/g. Un échantillon préparé par la méthode de WISLICHENUS a une teneur en eau de 42,6 % et une surface de 196 m²/g. Au bout de 190 heures, la surface est de 414 m²/g ; ultérieurement, la cristallisation commence et à 960 heures, la surface n'est plus que 75 m²/g.

3.2.2. Gels alumino-siliceux

Ces gels ont été préparés dans un double but : obtenir des catalyseurs de cracking pour l'industrie pétrolière, ou bien essayer de synthétiser des minéraux argileux (1).

Les gels sont obtenus en précipitant une solution de silicate de soude par une solution de chlorure d'aluminium. On peut également partir de dérivés organiques de la silice et de l'aluminium pour avoir des produits purs.

FRIPIAT, 1964

Les gels ainsi obtenus se présentent, au microscope électronique, sous forme d'agréats très petits avec des surfaces couvertes de fins reliefs ; ils ne fournissent pas d'images de diffraction, aux rayons X. La surface spécifique est élevée (jusqu'à 300 m²/g).

Les conditions d'obtention des gels ont une importance certaine sur leurs caractéristiques : pH auxquels ils sont préparés, proportion de silice et d'alumine, présence ou absence de sels. Un pH acide favorise la coordinance 6 de l'aluminium tandis qu'au contraire un pH alcalin favorise la coordinance 4. La capacité d'échange est fortement influencée par la proportion relative de silice et d'alumine ; la capacité d'échange est maximum pour un rapport Al₂O₃/SiO₂ + Al₂O₃ de 20 %. D'ailleurs, cette capacité d'échange des produits amorphes alumino-silicatés est très variable ; elle est fonction du pH auquel on opère et de la méthode de la mesure. Par conséquent, elle ne saurait être considérée comme une caractéristique stable.

Le vieillissement des gels se traduit par un changement de forme des surfaces qui prennent une allure de plaquettes. La capacité d'échange diminue. Mais la transformation du gel en produit cristallisé ne se produit pas facilement. A bas pH, un produit kaolinitique apparaît, tandis qu'à pH élevé c'est une argile de type mica. Parmi les raisons qui sont susceptibles d'expliquer ce comportement, de KIMPE *et al.* envisagent la polymérisation rapide du gel et la présence d'aluminium tétracoordonné qui remplace la silice.

L'ensemble des résultats obtenus lors de la préparation de produits amorphes peut se résumer de la manière suivante :

(a) Il est très difficile d'obtenir des produits amorphes purs. Dans la recherche de l'obtention de produits alumineux, la méthode de WISLICHENUS, qui ne fait pas intervenir d'autres anions que OH⁻, donne d'excellents résultats.

(b) Le vieillissement des gels d'hydroxydes est orienté différemment suivant le pH du milieu et la présence de sels. En milieu neutre ou légèrement acide, on aboutit à des produits pseudo-boehmitiques, en milieu légèrement alcalin, on aboutit à des trihydroxydes. Par désionisation poussée, on obtient, même en milieu acide, des trihydroxydes. Le vieillissement des gels silico-alumineux est très lent. Un pH élevé, permet d'obtenir l'aluminium à l'état tétracoordonné

(1) GASTUCHE, FRIPIAT et DE KIMPE, 1961 ; DE KIMPE, GASTUCHE et BRINDLEY, 1961 ; MILLIKEN *et al.*, 1950 ; SIEFFERT, 1962 ; TAMELE, 1960 ; WATANABE, 1963.

et favorise la formation d'argile 2/1 ; un pH acide, une absence de sels, une abondance d'alumine favorisent la formation d'argile 1/1.

3.3. SYNTHÈSE DES PRODUITS CRISTALLISÉS

3.3.1. Hydroxydes de type $\text{Al}(\text{OH})_3$

L'obtention au laboratoire des différents hydroxydes est plus ou moins couronnée de succès suivant qu'il s'agit de trihydroxyde ou de monohydroxyde.

Synthèse de la gibbsite

On a vu, au début de ce chapitre, qu'un précipité d'alumine amorphe, traité en milieu alcalin, évolue rapidement en gibbsite avec de la bayerite ou de la boehmite, tandis qu'en milieu acide ou neutre, on aboutit à de la boehmite. Si on neutralise une solution diluée de chlorure d'aluminium, le déroulement de la réaction est différent suivant que la neutralisation est rapide (5 mn) ou lente (12 h). Pendant la majeure partie de la neutralisation rapide, la phase solide domine ; pendant la neutralisation lente, les ions polynucléaires sont prépondérants. De toutes façons après 80 % de la neutralisation, les ions hydroxylés disparaissent.

FRINCK et PEECH, 1962b.

La technique suivante a été proposée par FRINCK et PEECH : dissoudre 50 g d'aluminium dans une solution de 150 g de soude dans 800 ml d'eau et faire passer, lentement, un courant de gaz carbonique à 95°. A 70°, on obtient un mélange de gibbsite avec un peu de bayerite. On lave avec un peu d'acide chlorhydrique 4N puis avec de l'eau et on sèche à 110° pendant 24 h.

Dans l'industrie de l'aluminium, au cours du procédé Bayer, les solutions concentrées d'aluminate de sodium sont diluées, refroidies lentement etensemencées avec des germes de gibbsite. Ce produit cristallise alors et peut être facilement filtré.

Pendant longtemps, on a pensé que, dans la nature, la genèse de la gibbsite devait correspondre à un milieu alcalin, à la fois pour être en accord avec ce qui vient d'être dit sur la synthèse de cet hydroxyde et pour expliquer le départ de la silice. Mais les conditions de solubilité de la silice ne sont connues avec certitude que depuis 1954 (1). On sait maintenant que l'élimination de ce produit n'implique nullement un milieu alcalin. Par ailleurs, on constate que, même au niveau des zones d'altération, toujours acides, la gibbsite peut être très abondante. Les observations de terrain montrent, d'un autre côté que, lorsque le milieu est alcalin, il n'y a pas d'hydroxyde mais des minéraux argileux 2/1 ou des zéolites.

GASTUCHE et HERBILLON, 1962 a, b.

HERBILLON et GASTUCHE ont apporté des éléments déterminants à la solution de ce problème, en procédant à la dialyse des milieux où ils opèrent la précipitation. Cette dialyse a pour effet d'éliminer les anions qui perturbent et retardent la cristallisation. Au cours de l'opération, trois stades successifs ont été notés : un précipité frais, blanc, floconneux ; un stade transparent où le gel se transforme en un « sol » très fluide ; un stade laiteux marquant le début de la cristallisation. Il s'agit d'une dépolymérisation suivie d'une poly-

FRIPIAT et PENNEQUIN, 1965.

(1) ALEXANDER, HESTON et ILER, 1954 ; KRAUSKOPF, 1956 ; OKAMOTO, OKURA et GOTO, 1957.

mérisation conduisant à l'obtention de substances cristallines. En faisant varier le pH, les produits obtenus sont différents. En milieu acide (pH 4,6-4,8), le produit obtenu est la gibbsite; en milieu alcalin (pH 8,0), on obtient un mélange bayerite et pseudo-boehmite.

PA HO HSU, 1966.

Ces résultats ont été confirmés par d'autres travaux, en particulier ceux de PA HO HSU. Des solutions de chlorure d'aluminium sont traitées par de la soude en faisant varier le rapport $\text{NaOH}/\text{Cl}_3\text{Al}$ de 0,3 à 2,7 et laissant vieillir les produits pendant deux ans. Au-dessous de 1,5, il ne se passe rien. De 1,8 à 2,7, il se produit un trouble après un an avec formation de gibbsite et abaissement du pH. Si on dilue et dialyse, on obtient de la gibbsite en quinze jours. Si on ajoute du chlorure de sodium, les suspensions demeurent troubles, avec des produits qui restent amorphes même au bout de deux ans. Si le rapport moléculaire est trois, la bayerite est favorisée par une précipitation rapide, la gibbsite par une précipitation lente. Un milieu acide favorise la cristallisation de gibbsite, un milieu neutre la nordstrandite, un milieu alcalin la bayerite (fig. 19).

BARNISHEL et RICH, 1965.

ROSS et TURNER, 1971.

ROSS et TURNER ont précipité des hydroxydes d'aluminium à partir de divers sels avec de la soude en s'arrêtant à 80 % de la neutralisation. Avec le chlorure, ils ont obtenu un sel basique stable au bout de deux ans; avec le nitrate, un sel basique qui a évolué en gibbsite au bout d'un an. La stabilité du sel basique contenant du chlore est attribuée à la taille plus petite de l'ion chlore par rapport au nitrate et perchlorate plus gros et plus complexes.

Synthèse de la bayerite

GINSBERG *et al.*, 1962.

L'obtention de la bayerite pure apparaît comme une opération difficile. Le produit est contaminé par de la pseudo-boehmite, par de la gibbsite ou encore par de la nordstrandite. Les conditions de genèse en partant de sels d'aluminium et de soude ou potasse sont les suivantes: entre pH 9,0 et 12,0 les produits précipités sont d'abord amorphes, mais au bout de vingt-quatre heures, la cristallisation en bayerite se produit; à pH 2,5, on obtient un mélange de bayerite et de gibbsite. A 40°, on obtient un mélange de bayerite et gibbsite; à 60°, la gibbsite l'emporte sur la bayerite; au-dessus de 80°, on tombe dans le domaine de la pseudo-boehmite.

SCHMÄH, 1946.

Le traitement de copeaux d'aluminium amalgamé, par de l'eau à température ordinaire, fournit de la bayerite. Il en est de même si on traite de l'alumine amorphe par une solution ammoniacale.

KRAUT *et al.*, 1942.

La bayerite apparaît donc comme un produit de température supérieure à 40°, de pH élevé. Dans le procédé Deville-Pechiney c'est de la bayerite qui est obtenue. Ce produit évolue spontanément en gibbsite. C'est pourquoi, il est peu fréquent dans les sols.

Synthèse de la nordstrandite

KRAUT *et al.*, 1942.
PAPEE *et al.*, 1958.

Le dépouillement des diagrammes X de divers hydroxydes alumineux laissait prévoir que la nordstrandite était présente dans diverses préparations.

HAUSCHILD, 1963.

De fait, ce produit existe, à côté de la bayerite, lorsqu'on traite des gels d'alumine par de l'ammoniaque. La synthèse de la nordstrandite à l'état pur a été obtenue par HAUSCHILD en traitant des gels alumineux amorphes ou des composés facilement hydrolysables par des alkylène-diamines et plus spécialement l'éthylène-diamine ou le propylène-diamine. Cet hydroxyde vient récemment d'être obtenu en traitant du perchlorate d'aluminium par de la

ROSS et TURNER, 1971.

soude. La réaction est arrêtée lorsque 80 % de la neutralisation est effectuée. La nordstrandite apparaît au bout de trois semaines. Après un an, elle a complètement évolué en gibbsite. Ce produit est encore peu connu dans les sols ; il est donc difficile de tirer un argument quelconque de cette méthode de synthèse.

3.3.2. Hydroxydes de type $AlOOH$

Le diaspore ne paraît pas avoir donné lieu, jusqu'à présent à des synthèses. Ce produit n'apparaît au cours d'aucune des préparations en laboratoire ou en industrie, même à titre d'intermédiaire. Il n'en est pas de même avec la boehmite.

La *boehmite* apparaît très fréquemment au cours des préparations de produits alumineux. Une forme précristalline, la *pseudo-boehmite* est connue depuis fort longtemps ; elle apparaît lorsque des anions (Cl^- ou SO_4^{--}) sont présents en abondance. Les diagrammes X de ces produits présentent des réflexions imparfaites au lieu de raies ou pics minces. PA HO HSU apporte quelques précisions sur l'obtention de la pseudo-boehmite. Il étudie en particulier, l'influence des sels sur la précipitation des hydroxydes. Pour de faibles concentrations en chlorure de sodium, c'est la bayerite qui précipite seule, quel que soit le rapport $NaOH/Al$.

Si les concentrations en sel dépassent 3M, la pseudo-boehmite apparaît ; rapidement si le rapport $NaOH/Al$ est inférieur à 3,0, lentement si le rapport est supérieur à 3,0. La manière dont on met ensemble les réactifs a aussi son importance. Si on met en même temps le chlorure de sodium, un sel d'aluminium et de la soude, on obtient de la pseudo-boehmite par simple dilution. Si on dissout le sel dans de la soude et qu'on ajoute ce mélange au sel d'aluminium, on n'obtient pas de pseudo-boehmite mais de la bayerite. Le potassium a le même effet que le sodium, mais le calcium ne donne que de la bayerite. Ces diverses influences montrent qu'il est souvent difficile de maîtriser toutes les conditions pour obtenir un produit défini.

Pour obtenir à coup sûr de la boehmite, LIPPENS opère à l'autoclave entre 120° et 250° avec de l'alun. L'obtention de boehmite est la règle chaque fois que l'on travaille sous pression et à une température comprise entre 100° et 250°. C'est dans ces conditions que ce produit a été obtenu au cours des travaux de nombreux chercheurs. Il faut préférer pression et température au vieillissement de la pseudo-boehmite qui donne alors plutôt de la bayerite.

WILLSTATTER et KRAUT, 1923.
PAPEE *et al.*, 1958.

PA HO HSU, 1967.

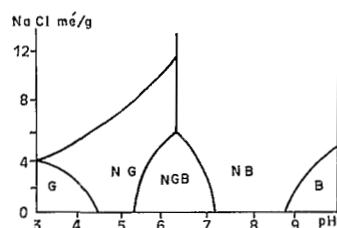


FIG. 19. — Effet du pH et de la concentration en sel sur l'hydroxyde d'aluminium. G : Gibbsite ; N : Norstrandite ; B : Bayerite (d'après BARNISHIEL et RICH, 1965).

LIPPENS, 1961.

3.3.3. Hydroxydes mixtes

CAILLÈRE et HENIN, 1961.

CAILLÈRE et POBEGUIN, 1961, 1962.

MAUREL, 1966.

De VILLIERS et van ROOYEN, 1967.

L'aluminium perturbe la formation d'oxydes et hydroxydes de fer. CAILLÈRE et HENIN ont précipité ensemble des hydroxydes de fer et d'aluminium. Si les teneurs en aluminium sont comprises entre 0 et 12 %, on ne peut mettre en évidence que de l'hématite, qui dissimule donc l'aluminium. Peu après, S. CAILLÈRE et POBEGUIN ont établi que des bauxites pyrénéennes contenaient des hydroxydes alumineux où un certain nombre de molécules d'alumine étaient remplacées par du fer. Dans l'étude de la synthèse hydrothermale à 250° et 1 000 bars, MAUREL a montré que la solubilité de Fe_2O_3 dans la boehmite était beaucoup plus faible : 0,4 % seulement.

De même l'aluminium perturbe la formation de la lépidocrocite (action de sulfate ferreux sur l'hydrosulfite de sodium, suivie par une oxydation à

l'iodate de sodium). On obtient un produit de formule $(\text{Fe, Al}) \text{OOH}$ très hydraté. Cela a pour effet d'augmenter la température à laquelle se produit la transformation en maghémite, d'augmenter la stabilité thermique de la lépidocrocite et de diminuer sa cristallinité.

CAILLERE et HENIN, 1961.

Lorsque les teneurs en fer sont faibles on obtient, à l'opposé, des boehmites ferrifères dont les paramètres ne sont que faiblement modifiés.

GASTUCHE, BRUGGENWERT et MORTLAND, 1964.

GASTUCHE *et al.*, ont étudié la précipitation simultanée des hydroxydes de fer et d'aluminium en dialysant les milieux de manière à éviter toute influence des anions. Ils ont obtenu à pH 4,5, gibbsite ou bayerite pour l'aluminium, hématite pour le fer ; à pH 8-10, un mélange gibbsite, bayerite et nordstrandite pour l'aluminium ; goethite ou hématite pour le fer. Ils n'ont pas obtenu de boehmite.

3.3.4. Conditions de stabilité des hydroxydes

LAUBENGAYER et WEISZ, 1943.
ERWIN et OSBORN, 1951.

Les zones de stabilité des hydroxydes ont été étudiées par divers chercheurs en faisant varier au laboratoire la température et la pression. Les premiers travaux ont établi avec certitude que la gibbsite à moins de 100° et le corindon à plus de 350° constituaient des phases stables. Entre les deux, on a boehmite et diaspore. La boehmite doit être considérée comme métastable. Les observations faites sur le terrain où la boehmite et le diaspore voisinent, sans que des pressions très fortes puissent être invoquées, indiquent que si le temps est suffisamment long, on peut passer sans qu'il y ait augmentation de pression, de la boehmite au diaspore. Les résultats présentés par KENNEDY fig. 20 ont été comparés avec les énergies libres et il est considéré que la métastabilité de la boehmite doit être considérée comme douteuse. Ce résultat doit inciter à de nouveaux travaux.

KENNEDY, 1959.
ALLEN, 1935, 1955.
PARKS, 1972.

DAY et HILL, 1952.
WAYMAN, 1963.
ROSENQVIST et JORGENSEN, 1966.

Le passage de la gibbsite à la boehmite se ferait par l'intermédiaire de l'oxyde $\text{X Al}_2\text{O}_3$ à 140° en atmosphère humide. Il y aurait donc trois stades : déshydratation de la gibbsite en alumine et vapeur d'eau ; réaction de l'alumine avec la vapeur d'eau ; évaporation rapide du reste de l'eau. L'opération inverse est pratiquement impossible.

TURNER et BRYDON, 1965.
TURNER, 1965, 1967, 1968.

Lorsque la précipitation d'hydroxydes d'aluminium a lieu en présence de minéraux argileux, comme la montmorillonite, la solubilité de l'hydroxyde est modifiée.

3.3.5. Oxydes

Les oxydes d'aluminium ne sont pas habituellement observés dans les sols. Cependant, on connaît de nombreux oxydes désignés le plus souvent par des lettres grecques (1). Ils ont fait l'objet de nombreuses recherches, car ils résultent de la déshydratation des hydroxydes naturels ou synthétiques et intéressent, de ce fait, l'industrie de l'aluminium. Ces produits sont rarements purs et contiennent de l'eau, des métaux alcalins ou alcalino-terreux,

(1) ROOKSBY, 1951 ; RUSSEL *et al.*, 1956 ; PAPEE *et al.*, 1958 ; LIPPENS, 1961 ; SAALFELD, 1959.

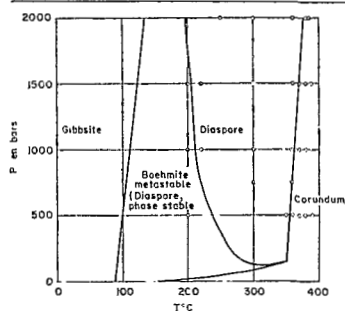


FIG. 20. — Zones de stabilité de la gibbsite, de la boehmite, du diaspore et du corindon (d'après KENNEDY, 1959).

ERWIN, 1952.

3.3.6. Minéraux argileux

NOLL, 1936.

ROY, 1962.

ROY et OSBORN, 1951, 1954.

de la silice. Ils sont généralement stables dans un intervalle de température déterminé et l'on passe de l'un à l'autre par chauffage. On connaît aussi, des séquences d'oxydes provenant de la déshydratation de la boehmite, de la bayerite, de la gibbsite, etc. Les différentes espèces ont un spectre de rayons X grâce auquel on peut les identifier. Le terme ultime de toutes ces séquences est α Al_2O_3 , le corindon (obtenu après chauffage à 1 100°) qui, pas plus que ses prédécesseurs, n'est un produit du sol.

Le chauffage des deux hydroxydes n'aboutit pas au même oxyde. Le diaspore par déshydratation donne naissance au corindon ou α Al_2O_3 . Par contre la déshydratation de la boehmite aboutit à γ Al_2O_3 . Dans le premier cas, l'empilement est hexagonal compact, dans le second, cubique compact. La déshydratation de la gibbsite, de la bayerite, de gels aboutit à la boehmite puis à γ Al_2O_3 .

Des essais de synthèse des minéraux argileux à partir de leurs éléments constitutifs ont été tentés déjà avec des succès divers suivant les conditions expérimentales et suivant les produits recherchés.

NOLL puis ROY ont mis ensemble les composants dans les proportions voulues pour tel ou tel type d'argile et en opérant sous pression et à forte température ont obtenu, sans difficulté majeure, le produit recherché. Cette méthode peut être considérée comme proche des conditions hydrothermales.

En opérant à haute température et sous pression avec pour points de départ des gels de silice et d'alumine, ROY a obtenu les argiles suivants :

	Température		
	mini.	maxi.	
kaolinite	25	400	la pression est de 1 000 psi (1)
halloysite	25	200	
montmorillonite	25	430	
pyrophyllite	400	575	
muscovite	25	675	

Mais ces conditions ne sont pas celles des sols puisque les minéraux argileux apparaissent à la pression et à la température ordinaires. De nombreux auteurs se sont placés dans ces conditions et en mélangeant des solutions contenant de la silice, de l'aluminium, du fer, du magnésium, du nickel, etc., ont essayé d'obtenir les minéraux argileux cherchés. D'une manière générale, les minéraux contenant peu ou pas d'aluminium ont été synthétisés sans grande difficulté. Par contre, les minéraux contenant beaucoup d'aluminium ont été très difficiles à obtenir et la synthèse de la kaolinite demeure encore un des problèmes sinon non résolu, du moins pour lequel les réponses fournies sont loin de satisfaire l'ensemble des minéralogistes.

Il est apparu que la difficulté principale était de partir d'aluminium hexacoordonné. Pour y parvenir, deux voies ont été suivies. La première est celle de FRIPIAT et ses collaborateurs qui consiste à faire vieillir un gel aluminosiliceux riche en alumine en milieu acide et dépourvu de sels. Un peu de

HENIN, 1955.

CAILLERE et HENIN, 1962, 1963, 1964.

GASTUCHE, FRIPIAT, de KIMPE, 1962.

GASTUCHE, de KIMPE, 1962.

(1) p s i : pounds per square inch. Pour transformer en kg/cm^2 , multiplier par 0,0703.

SIFFERT, 1962.
SIFFERT et WEY, 1962.

kaolinite cristallisée a ainsi été obtenue. La seconde consiste à faire réagir de la silice avec un complexe dans lequel on aura introduit de l'aluminium hexacoordonné. Le produit préparé présente un certain nombre de caractères de la kaolinite, c'est la voie choisie par SIFFERT et WEY.

Enfin, on a cherché à obtenir l'aluminium hexacoordonné, à partir de minéraux argileux expansibles, de minéraux à couches intercalaires alumineuses, de zéolites. Les résultats ont été ici bien meilleurs.

Synthèse de la kaolinite

De très nombreux travaux ont été consacrés à ce problème qui apparaît à juste titre, comme un des plus importants de la pédologie; en effet, ce minéral argileux est à la fois un des plus répandus et celui dont la formule apparaît la plus simple. Il est irritant que ce problème n'ait pas encore trouvé, au laboratoire, une solution satisfaisante.

CAILLERE et HENIN, 1962.

FRIPIAT et GASTUCHE, 1963.

Une première voie de recherche consiste à faire réagir des solutions contenant de la silice avec différentes formes d'aluminium. Les travaux de CAILLERE et HENIN et surtout ceux du laboratoire de FRIPIAT à Louvain ont montré qu'un certain nombre de conditions devaient être réunies. Des solutions très diluées devaient être utilisées de manière à éviter des polymérisations de la silice et de l'alumine qui risquent de précipiter sans se combiner. L'aluminium doit être hexacoordonné, le pH acide, les proportions de silice et d'alumine telles que le rapport $Al_2O_3/Al_2O_3 + SiO_2$ soit voisin de 30 %. Les rendements des opérations à basse température et à la pression ordinaire sont très faibles et il faut recourir à des températures d'au moins 175° et à la pression.

De KIMPE, GASTUCHE, BRINDLEY, 1964.

BRINDLEY, de KIMPE, 1961.

GASTUCHE et HERBILLON, 1962.

En opérant à basse température (inférieure à 65°) avec le chlorure d'aluminium et le silicate d'éthyle, à bas pH, de KIMPE, GASTUCHE et BRINDLEY ont obtenu une coprécipitation d'alumine et silice sous forme de produit à structure désordonnée. Ils ont obtenu un peu de kaolinite avec le taux de silice le plus faible. Les tentatives de fixer de la silice sur les formes pré-gibbsitiques obtenues par HERBILLON et GASTUCHE lors de l'étude de l'apparition des trihydroxydes en milieu désionisé, n'ont pas été couronnées de succès.

WEY et SIFFERT, 1961.
SIFFERT, 1962.
SIFFERT et WEY, 1962.

Au lieu d'obtenir la coordinence VI par action d'un acide, WEY et SIFFERT ont recours à un complexe oxalique. La silice est introduite sous forme d'acide monomère et l'ion oxalate éliminé par l'action d'un sel de calcium (cf. chapitre I). Le produit obtenu présente, aux rayons X et à l'analyse thermique, certains caractères de la kaolinite.

POLZER, HEM, GABE, 1967.

Dans le domaine des basses températures et de la pression ordinaire, les résultats les meilleurs semblent avoir été obtenus par POLZER, HEM et GABE qui partent de solutions où l'aluminium est partiellement polymérisé à une concentration de 0,31 mol d'Al par litre (soit 8,1 g/l), avec un rapport OH lié/Al de 2,9. En faisant réagir des solutions siliceuses de concentrations variées ils obtiennent les résultats suivants :

de 0 à $3,16 \cdot 10^{-5}$ mol de silice : de la gibbsite.

à 30, 10^{-5} mol de silice : un produit tubulaire ou en plaquette qui est attribué à la kaolinite.

à 163 10^{-5} mol de silice : un produit amorphe alumino-silicique.

OBERLIN, 1972.

D'autres travaux prenant comme point de départ un produit mal cristallisé comme la pseudo-boehmite, on abouti à la formation à 100° et à la

LINARES et HUERTAS, 1971.

pression ordinaire d'un peu de kaolinite. La pseudo-boehmite qui a déjà une structure où l'aluminium est hexacoordonné est susceptible de fixer la silice monomère pour donner de la kaolinite.

KITTRICK, 1970.

Un travail très récent de LINARES et HUERTAS fait état de la synthèse de kaolinite obtenue à basse pression et basse température. La silice est obtenue à partir de silicate de sodium amené à pH 2,5 et dont la concentration est de 14 ppm. L'alumine est complexée par de l'acide fulvique extrait de tourbe. Les réactifs sont mis en contact pendant un mois et les précipités obtenus sont examinés aux rayons X et par spectrométrie dans l'infra-rouge. Les pics présentés sur les diagrammes obtenus par ces deux techniques sont tels que les auteurs concluent à la présence d'une « prékaolinite ».

De KIMPE, GASTUCHE et BRINDLEY, 1964.

Dans le domaine des températures et des pressions élevées, différents résultats ont été obtenus en cherchant à fixer la silice sur l'aluminium au moment du changement de structure correspondant au passage gibbsite-boehmite. On pense que le pH acide active la transformation et que c'est à ce moment que la fixation de silice peut se produire. En effet, en opérant avec de l'acide chlorhydrique N/10 à 175° en tube scellé avec du silicate d'éthyle comme source de silice, la gibbsite se transforme en kaolinite à partir du quatrième jour; la transformation est complète au bout de douze jours.

De KIMPE, 1969.

Une synthèse analogue a été obtenue par DE KIMPE en partant de silicate d'éthyle et d'isopropoxyde d'aluminium avec un rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ de 40 %, en tube scellé, à 175°, en présence de soude décinormale. Au bout du huitième jour on peut déceler la kaolinite aux rayons X. OBERLIN et COUTY (1970) obtiennent également de la kaolinite en chauffant à l'autoclave à 200 °C de la pseudo-boehmite additionnée de silice dans de l'acide chlorhydrique N/1 000.

PONCELET et BRINDLEY, 1967.

Des points de départ différents ont été choisis par PONCELET et BRINDLEY. De la montmorillonite chauffée à 230°, sous 28 bars, dans l'acide chlorhydrique normal, se transforme en kaolinite en deux semaines. A 175°, on n'obtient pas de kaolinite. En fixant de l'aluminium on obtient un rendement appréciable en kaolinite à 175° en 10 jours. La montmorillonite a été choisie également comme point de départ par OBERLIN et COUTY. Le minéral est traité à 200 °C par des solutions acides de concentration variable. Les concentrations élevées ne fournissent que des gels. A des concentrations plus faibles, la sursaturation en silice est telle qu'aucun changement apparent n'a lieu. On peut, dans ce cas, voir apparaître de la boehmite. En solutions diluées, la boehmite est mal cristallisée (pseudo-boehmite). Au bout de trente jours, il n'y a plus d'hydroxyde mais de la kaolinite. Les auteurs concluent que pour obtenir une phyllite, l'aluminium doit être « stocké » sous forme d'un hydroxyde mal cristallisé susceptible de réagir avec la silice.

De KIMPE et FRIPIAT, 1968.

Un autre point de départ a été choisi par DE KIMPE et FRIPIAT qui ont choisi des zéolites (érierite, mordenite, analcime) dont la structure s'éloigne de celle du produit recherché. Ils commencent par échanger le sodium contre de l'hydronium, puis ajoutent de l'aluminium en solution acide pour obtenir un rapport silice/alumine correct. En présence d'acide chlorhydrique décinormal, à 175° et en tube de pyrex scellé, la kaolinite apparaît.

RAYNER, 1962.

RAYNER a cherché à mesurer le temps nécessaire pour obtenir de la kaolinite à partir d'un gel silico-alumineux par des mesures effectuées entre 180 et 300° en autoclave. En prolongeant la courbe obtenue, vers les faibles températures, il calcule que la moitié de la réaction est achevée en 160 000 ans.

Cet ensemble de résultats montre combien il est difficile d'obtenir en laboratoire cette kaolinite que l'on observe dans la nature à profusion. Pour-

tant, des trésors d'ingéniosité ont été dépensés pour cerner les conditions où normalement ce minéral doit apparaître : milieu acide, coordinence VI, proportion convenable de silice et d'alumine. Force est de constater que les meilleurs résultats sont ceux des conditions hydrothermales qui ne sauraient servir de modèles pour les sols. Des résultats intéressants ont été obtenus par l'intermédiaire de produits organiques et de solutions très diluées, et en se plaçant juste avant la précipitation des hydroxydes, donc dans le domaine des ions hydroxylés. Ce sont peut-être ces voies de recherche qui seront les plus fructueuses.

Synthèse des minéraux 2/1

La synthèse d'un ensemble de minéraux 2/1 aussi bien di, que trioctaédriques a été tentée par CAILLÈRE et HENIN et leurs collaborateurs (1) ROBICHET et ESQUEVIN. Des solutions très diluées s'écoulant lentement sont mises en présence à la température de l'ébullition.

La silice est introduite sous forme de silicate, les divers métaux sous forme d'acétate, l'aluminium sous forme d'aluminate de sodium.

Un électrolyte, le chlorure de sodium, est ajouté pour agir sur la force ionique des solutions, bien qu'il n'intervienne pas dans les réactions. Le pH de l'opération est de 8,7, 7,5 et 6,0.

D'une manière générale, il est difficile, sinon impossible d'obtenir des minéraux purement alumineux : il n'a pas été obtenu de pyrophyllite. Par contre, l'introduction, à côté de l'aluminium d'un autre cation (magnésium, zinc, nickel, cobalt, manganèse, fer ferrique ou ferreux) permet d'obtenir des minéraux très variés identifiables par leur diagramme thermique ou par diffraction X.

Toute une gamme de minéraux à 14 Å a été obtenue. La montmorillonite peut être synthétisée à des pH de l'ordre de 8 et avec l'aluminium ajouté sous forme d'aluminate. En présence de potassium, l'illite est formée. Si la silice est ajoutée en trop faible quantité, la boehmite apparaît. A pH inférieur à 7,0, il n'a pas été possible d'obtenir avec certitude de la kaolinite, alors qu'avec du magnésium ou du nickel de l'antigorite a pu être obtenue.

3.3.7. Minéraux argileux à couches d'aluminium intercalaire

Cette synthèse a fait l'objet de très nombreux travaux d'auteurs dont on trouvera une liste au bas de cette page (2). On a pu réussir la fixation d'aluminium entre les feuillets de la montmorillonite et de la vermiculite, provoquant l'apparition de produits ayant certaines propriétés des chlorites.

La méthode généralement utilisée est la précipitation d'hydroxyde d'aluminium au sein d'une suspension d'argile à partir d'un sel (chlorure ou nitrate d'aluminium) traité par de la soude. On peut également fixer l'alumine par une résine cationique synthétique (Dowex 50). On opère par addition goutte à goutte des solutions et agitation. Le pH, la température, le temps de contact

(1) CAILLÈRE, HENIN, 1962, 1963 ; CAILLÈRE, HENIN et ESQUEVIN, 1955, 1959 ; ESQUEVIN, 1956, 1957, 1958 ; HENIN et ROBICHET, 1953, 1955.

(2) BARNISHEL et RICH, 1963, 1966 ; BRYDON et KODAMA, 1966 ; CAILLÈRE, HENIN, MERING, 1947 ; COLEMAN et THOMAS, 1964 ; CARSTEA, 1968 ; CARSTEA, HARWARD et KNOX, 1970 ; PA HO HSU et BATES, 1964 ; KAWASAKI et AOMINE, 1964, 1965 ; LONGUET-ESCARD, 1950 ; RICH, 1960, 1968 ; SHEN et RICH, 1962 ; SLAUGHTER et MILNE, 1960 ; TURNER et BRYDON, 1965.

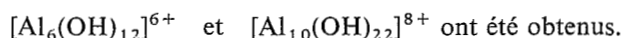
doivent être suivis avec soin. Les suspensions sont laissées au repos pendant un certain temps pouvant atteindre plusieurs mois.

Par agitation mécanique, il apparaît que l'aluminium est susceptible de se fixer sur toutes les surfaces exposées et de s'y fixer par des liaisons hydrogène, la formation de couches gibbsitiques entre les feuillets n'intervient que par suite du vieillissement. Une méthode électrolytique a été également proposée.

YOUELL, 1960.

La fixation d'aluminium entre les feuillets de montmorillonite s'est révélée plus facile qu'avec la vermiculite du fait de l'expansion plus commode du premier minéral; de la charge négative plus forte, de la taille des particules plus grandes pour le second.

L'aluminium pénètre entre les feuillets et se dispose à plat suivant une structure de type gibbsitique jusqu'à une teneur de 8 mé d'aluminium par gramme d'argile. De 8 à 16 mé d'aluminium, un peu d'alumine est présent à l'extérieur des feuillets. Au-delà de 16 mé, il y a formation de gibbsite. Pour des rapports NaOH/Al de 0,3 à 2,1 des polymères proches de :



Pour des rapports compris entre 2,25 et 2,70, les polymères augmentent de taille et leur charge décroît. Pour un rapport de 3,0, $Al(OH)_3$ cristallise à l'extérieur des feuillets en deux semaines.

Une fois la couche d'aluminium fixée entre les feuillets des minéraux argileux, elle n'est pas enlevée par lessivage avec des solutions salines. La stabilité de cette couche est élevée, si la quantité d'aluminium présente est inférieure à celle qui est nécessaire pour faire de la gibbsite. Les conditions de pH favorables à la formation des complexes se situent dans la gamme de 4,3 à 6,0 ; le pH optimum est de 5,6 avec la montmorillonite. Les changements qui interviennent dans l'espacement de base par introduction d'alumine entre les feuillets ont été mesurés. L'espacement du complexe montmorillonite-Al est à température ordinaire de 20 Å. Par chauffage à 300°, il s'abaisse à 14 - 15,5 Å. Il est susceptible de remonter avec le glycérol ou l'éthylène-glycol à 22,6 Å.

Avec de la vermiculite, il se produit un édifice à 14 Å stable. Par chauffage à 300°, on obtient un produit à 10,5 Å ; le glycérol est sans effet. Il est possible de fixer Al ou un hydroxy-Al dans l'espace interfoliaire de la vermiculite. Il en est de même avec la montmorillonite mais seul un hydroxy-Al est susceptible de se fixer. Les produits obtenus par vieillissement sont alors plus stables. L'espace disponible est plus grand et il y a possibilité d'organisation d'une structure de gibbsite, ce qui n'est pas possible avec la vermiculite.

La présence de couches d'alumine intercalaire a pour effet d'abaisser notablement la capacité d'échange. Ceci est expliqué par la réaction des OH de l'alumine avec les H de l'argile. La capacité d'échange descend en quelques jours de 130 mé à 1 mé/100 g.

Une augmentation de la température provoque une augmentation de la fixation de l'aluminium qui est plus facile avec la montmorillonite qu'avec la vermiculite. D'une manière générale, les minéraux à couches intercalaires d'aluminium sont plus stables pour la montmorillonite que pour la vermiculite, s'ils sont obtenus en milieu alcalin, plutôt qu'en milieu acide. Les traitements utilisés pour « nettoyer » les échantillons sont de nature à enlever les couches d'alumine intercalaire.

Les résultats de ces études de fixation d'aluminium en laboratoire peuvent être résumés comme suit :

(a) La fixation d'aluminium ne se produit que sur les minéraux susceptibles d'une certaine « ouverture » des feuillets : vermiculite et surtout montmorillonite.

(b) Elle se traduit par la formation de polymères de formule variable, correspondant à des teneurs relativement faibles en alumine par rapport à l'argile. Si ces teneurs sont plus élevées, il y a formation de gibbsite.

(c) Des pH (modérément) acides, des températures ordinaires (21°) favorisent la fixation d'alumine qui n'est pas échangeable et bloque une partie des positions d'échange.

(d) La présence simultanée d'aluminium et de montmorillonite se traduit par la fixation de l'aluminium sous forme de polymères hydroxylés.

3.3.8. Zéolites

La synthèse au laboratoire des zéolites a été obtenue en traitant des gels silico-alumineux ou des minéraux argileux par des solutions alcalines (1).

De KIMPE *et al.* (2) opèrent en traitant des gels de 135° à 175° en présence de carbonate de soude. Le produit de départ contient 25 % d'alumine où Al est hexacoordonné (si on traite de la gibbsite et de la silice, on obtient de la boehmite et du quartz). Les produits ainsi obtenus ont été l'analcime, la chabasie, la philipsite.

Le traitement de la montmorillonite par du carbonate de soude ou par la soude a permis également d'obtenir de l'analcime. Le traitement de l'halloysite par la soude a permis d'obtenir de l'analcime, puis de l'hydronéphéline. Avec de la potasse, la philipsite puis la kaliophyllite et la leucite ont été obtenues. Des résultats analogues ont été obtenus en partant de tufs halloysitiques.

Il apparaît donc qu'un traitement soit de gels aluminosiliceux soit de minéraux argileux par des solutions alcalines chaudes permet d'obtenir sans difficulté majeure des zéolites. Ceci devrait être de nature à expliquer la présence de ces minéraux dans les sols.

FRANCO et AIELLO, 1968.

3.3.9. Phosphates

KITTRICK et JACKSON, 1955.

TAYLOR et GURNEY, 1962.
DEMING et CATE, 1963.

HASEMAN, BROWN et WHITT, 1950.
LEHR *et al.*, 1964.
TAYLOR et GURNEY, 1964.

Pour obtenir de la variscite, on peut partir soit de phosphate monosodique et de chlorure d'aluminium, diluer et chauffer au bain-marie pendant 48 h, soit d'acide phosphorique et d'aluminium. Le produit obtenu est alors amorphe ; pour l'avoir cristallisé, le chauffer à 105° pendant 12 jours.

Pour obtenir une taranakite, on peut attaquer de la gibbsite par de l'acide phosphorique et ajouter de la potasse ou de l'ammoniaque. Le produit obtenu a un comportement de taranakite. On obtient des phosphates aluminocalciques à partir de sels d'aluminium ou de gibbsite et de phosphates de calcium.

(1) Sur la synthèse des zéolites : BARRER, 1964 ; BRECK, 1964 ; WHITTEMORE, 1972.

(2) DE KIMPE, 1967 ; DE KIMPE, HERBILLON et FRIPIAT, 1966.

3.4. RÉSULTATS FOURNIS PAR L'ALTÉRATION ARTIFICIELLE DES MINÉRAUX ET DES ROCHES

Les expériences d'altération artificielle des minéraux et des roches répondent à plusieurs objectifs. Par l'action de différents réactifs chimiques organiques ou minéraux on cherche à voir quelle est leur influence sur tel ou tel minéral, quels sont les éléments qui passent en solution, quels sont ceux qui demeurent dans la phase solide, quels sont les minéraux nouveaux qui se sont formés au cours des traitements. Les substances utilisées sont celles qui prennent naissance au cours des multiples transformations dont est le siège la matière organique du sol. Un autre objectif est d'employer l'eau seule ou bien avec en solution des gaz présents dans la nature tels le gaz carbonique ou l'hydrogène sulfuré. On espère, ainsi, saisir les modifications subies par les constituants des roches sous l'influence des substances naturelles.

Malheureusement, on se heurte rapidement à la difficulté majeure qui est la lenteur des phénomènes naturels. On va alors essayer d'obtenir en quelques heures ou en quelques mois ce qui prend un temps très long dans les conditions naturelles. Certains essais d'altération se font sous forte pression, à température élevée ou les deux. On fait alors appel à la pression en tube scellé, bombe ou autoclave ; on porte la température à 200° et plus. Dans certains essais, les produits des réactions ne sont pas enlevés et réagissent entre eux. Dans d'autres au contraire, comme dans un soxhlet, un débit d'eau rapide est assuré, et les produits solubles de l'altération sont enlevés au fur et à mesure de leur formation. Il va de soi que suivant que l'on opère en circuit ouvert ou fermé, à faible ou haute température, sous forte pression ou à la pression ordinaire, on obtiendra des résultats fort différents et on pourra parfois s'interroger sur la validité des résultats obtenus en ce qui concerne les sols. L'altération artificielle, accélérée par une température, une pression élevées, a été utilisée après que divers essais célèbres de ROGERS, de DAUBREE aient montré qu'un feldspath broyé communique à l'eau dans laquelle il baigne une réaction alcaline.

3.4.1. Altération en circuit fermé

(a) à chaud et sous pression

NORTON, 1937, 1939.

Dès 1937, NORTON fait agir sur des minéraux de l'eau carbonique sous des pressions pouvant atteindre 3 410 psi (1) et à des températures variant de 0 à 500 °C. L'eau circule lentement à travers l'échantillon. Un certain nombre de minéraux purs ont été traités. La constatation suivante a pu être faite : l'intervalle de température favorable à l'altération est situé entre 250° et 350°. Au-dessus et au-dessous, les minéraux paraissent intacts. La nature du produit final est due aux conditions expérimentales, mais aussi à la nature des minéraux de départ. On obtient le produit final sans intermédiaire. Dans les conditions des essais, on assiste aux transformations suivantes :

leucite	séricite
anorthite	pyrophyllite
albite	beidellite
nepheline 300°	gibbsite
nepheline 300° }	séricite
nepheline 250° }	
orthose	séricite

(1) p s i : pounds per square inch. Pour transformer en kg/cm², multiplier par 0,0703.

FREDERICKSON et COX, 1954.

En 1954, FREDERICKSON et COX, chauffent dans une bombe, en présence d'eau, de l'anorthite. La température est comprise entre 200° et 350° et la pression est de 300 bars. Deux zéolites calciques se développent et leur présence est contrôlée aux rayons X.

- à 200° quelques raies de xonolite et d'afwillite apparaissent (1) ;
- à 260° l'afwillite se développe ;
- à 360° l'afwillite disparaît et la xonolite est présente.

MOREY et CHEN, 1955.

En 1955, MOREY et CHEN étudient l'effet de la pression et de la chaleur sur deux feldspaths l'un sodique : l'albite et l'autre potassique : le microcline.

- à 350° et 5 000 psi sur microcline pendant 103 j dans la solution on retrouve de la potasse, de la silice et de l'alumine ; le résidu solide est constitué de microcline, boehmite et muscovite ;
- à 350° et 5 000 psi sur albite pendant 38 j la réaction est arrêtée car le tube de sortie est bouché par de l'analcime ;
- à 200° et 2 000 psi sur albite. Il n'y a pas d'analcime, mais de la boehmite et de la kaolinite ;
- à 100°, sous la pression de l'eau du robinet : muscovite, kaolinite et boehmite.

BRINDLEY et RADOSLOVICH, 1955.

Cette même année, BRINDLEY et RADOSLOVICH étudient l'altération artificielle de l'albite dans une bombe en acier revêtue intérieurement d'une couche d'or. Ils opèrent aux environs de 400° et sous pression d'eau de 10 000 psi, en présence de HCl 0,1 N pendant un temps variant jusqu'à 52 j. L'albite en cristaux s'altère surtout en boehmite. Un produit nommé hydralsite, 2SiO_2 , $2\text{Al}_2\text{O}_3$, H_2O , déjà obtenu par ROY et OSBORN est obtenu une fois. L'albite broyée à moins de $5\text{ }\mu$ donne encore de la boehmite, de l'hydralsite, de la kaolinite et de la pyrophyllite.

LAGACHE, WYART et SABATIER, 1963.
LAGACHE, 1964.

En 1961, Mme LAGACHE, WYART et SABATIER ont cherché à altérer de l'albite dans une bombe sous pression de gaz carbonique à 200°. La solution rapidement saturée de silice est remplacée régulièrement par de l'eau pure. Un renouvellement rapide des solutions aboutit à la formation de boehmite ; un renouvellement faible à celle de kaolinite. Si on ajoute du bicarbonate de potassium, il se forme de la muscovite.

D'autres auteurs ont obtenu de la kaolinite ou de la beidellite (2). Le passage par une boehmite mal cristallisée apparaît comme un stade intermédiaire nécessaire. La beidellite est formée lorsque le rapport Na^+/H^+ est élevé ou lorsqu'il y a excès de silice. La kaolinite se forme, au contraire, lorsque la solution est pauvre en silice et en sodium.

TRICHET, 1970.

Au lieu de feldspaths ou de plagioclases, point de départ des synthèses précédentes, TRICHET a utilisé des verres ayant la composition des plagioclases allant de l'albite à la bytownite. Il a obtenu essentiellement des minéraux argileux gonflants et parfois de la boehmite ; il a constaté que l'altération des verres est plus rapide que celle des feldspaths et que la présence de gaz carbonique et une température élevée accélèrent les processus.

L'examen des résultats de ces expériences montre une certaine hétérogénéité. Sans doute les différences observées sont-elles dues à la pression, à la

(1) Afwillite : 3CaO , 2SiO_2 , $3\text{H}_2\text{O}$; xonolite : 5CaO , SiO_2 , H_2O .

(2) TCHOUBAR, 1965 ; TCHOUBAR, OBERLIN et CADORET, 1968 ; OBERLIN et COUTY, 1970.

température et au fait que dans certains cas, les solutions circulent et dans d'autres non. Il semble, d'après certains auteurs, qu'il y ait une température plus favorable aux altérations. Lorsque l'eau circule, l'anorthite est remplacée par un minéral argileux ; lorsqu'elle ne circule pas, par une zéolite. Lorsque la solution est pauvre en silice on obtient de la boehmite et de la kaolinite, lorsqu'elle est riche en bases des minéraux argileux 2/1, et des micas. Lorsqu'elle est très riche en bases, sodium ou calcium, des zéolites sont obtenues.

(b) Altération en circuit fermé, à température ordinaire, sans pression.

Le mode opératoire généralement suivi consiste à mettre en présence des minéraux ou des roches broyées, avec de l'eau ou des solutions contenant des réactifs variés, minéraux ou organiques, pendant un temps compris entre quelques heures et quelques mois.

On constate généralement une augmentation du pH, et la présence en solution de teneurs élevées en ions alcalins ou alcalino-terreux. Le pH obtenu varie avec la nature du minéral. Certains minéraux s'altèrent plus vite que d'autres (1), et libèrent les bases ou la silice, plus rapidement que d'autres. Le fer ne passe guère en solution, pas plus que l'aluminium. On pense qu'à mesure que le pH monte ces métaux, ainsi que le magnésium, peuvent être réincorporés dans une nouvelle structure.

Des réactifs organiques tels que l'acide acétique, aspartique, tartrique, salicylique, ont été essayés mais, également, des acides humiques, et fulviques extraits de tourbes et de sols (2). Des produits purement synthétiques comme l'EDTA (acide éthylène diamino tétraacétique) ont été également utilisés. L'emploi de ces réactifs chélatants montre que, cette fois, des quantités notables de fer et d'aluminium passent en solution. Certains acides organiques chélatants sont plus efficaces que des acides minéraux de même force.

L'intérêt de ces expériences est limité par le fait qu'opérer en vase clos avec une solution non renouvelée se traduit par une dissolution qui tend graduellement à s'arrêter.

3.4.2. Altération en circuit ouvert

Le lessivage de minéraux ou roches broyées par des solutions fraîches constamment renouvelées, à des températures variables a été réalisé avec des résultats très importants au cours des dernières quarante années. Le mérite revient à CORRENS et VON ENGELHART d'avoir effectué les premières observations sur l'altération de feldspaths. Ils constatent la libération de bases et de silice et la formation à la surface des particules d'une couche aluminosilicatée qui protège ensuite ces particules de l'altération.

ALLEN étudiant des argiles du Pennsylvanien, constate qu'elles sont recoupées par des filons de diaspore qu'il attribue à des circulations d'eau. Pour vérifier cette hypothèse, il lessive pendant un an et demi des échantillons d'argile avec de l'eau chargée de gaz carbonique. Il constate qu'au bout de ce temps, la teneur en alumine de l'échantillon est passée de 36,2 à 40,3 %. La silice a été entraînée, provoquant une augmentation relative de l'aluminium.

CORRENS et VON ENGELHART, 1938, 1940.

CORRENS, 1949, 1963.

ALLEN, 1955.

(1) STEVENS et CARRON, 1948 ; KELLER, BALGORD et REESMAN, 1963 ; MARSHALL et McDOWELL, 1965 ; WOLLAST, 1967.

(2) KONONOVA, ALEXANDROVA et TITOVA, 1964 ; PONOMAREVA et RAGIM-ZADE, 1969 ; SCHALSA, APPELT et SCHATZ, 1967 ; HUANG et KELLER, 1970.

PICKERING, 1962.

PICKERING préconise le lessivage d'échantillons avec des solutions tamponnées pour avoir un pH supérieur ou inférieur à 7.

PEDRO, 1964a et b, 1966, 1968, 1970.

C'est à PEDRO que revient le mérite d'avoir utilisé l'extracteur Soxhlet pour étudier l'altération des roches et des minéraux. Les résultats obtenus sont très importants pour la dynamique de l'aluminium.

Les conditions d'emploi sont les suivantes :

Le débit d'eau circulant sur les fragments de la roche étudiée est varié : depuis 2 550 mm par jour jusqu'à 200 mm par jour. Les températures sont toujours élevées : un peu moins de 100° au sommet du manchon, 70° ou 45° à la partie inférieure. Les conditions physicochimiques ont varié également, outre l'eau pure, du gaz carbonique, de l'hydrogène sulfuré, de l'acide acétique ont été introduits dans le circuit.

Le matériel étudié a été d'abord constitué par des roches cristallines (granite, trachyandésite et basalte) puis, des roches calcaires marneuses, des gels aluminosilicés, des minéraux argileux (1).

Ce mode opératoire a été utilisé également par PARHAM puis BOROVEC et NEUZIL sur feldspaths, puis par TRICHET sur verres volcaniques (2).

Les résultats obtenus par ces différents auteurs ne sont pas parfaitement concordants. Ni PEDRO, ni TRICHET, ni BOROVEC et NEUZIL n'ont obtenu de minéraux argileux dans la cartouche du Soxhlet ; mais uniquement des hydroxydes. Seul PARHAM obtient de l'halloysite (associée à de la boehmite). Le lessivage réalisé dans le corps de l'extracteur est intense, beaucoup plus que dans les conditions naturelles. L'enlèvement de la silice de toutes les structures de départ (produits cristallisés ou amorphes) est donc un résultat tout à fait important et caractéristique. L'alumine, sous forme d'hydroxyde, s'accumule dans la cartouche (TRICHET observe cependant un entraînement mécanique vers le ballon). L'hydrolyse des minéraux silicatés primaires avait été reconnue et admise depuis fort longtemps ; celle des minéraux argileux secondaires comme la kaolinite était contestée par certains. Les altérations ont lieu même en présence de carbonate de calcium en abondance. Avec l'eau pure, l'attaque des silicates et la dissolution des carbonates s'effectuent simultanément. Avec de l'eau chargée de gaz carbonique, la décarbonatation s'effectue la première. Si le calcaire est tendre ou divisé, les carbonates sont dissous les premiers, les silicates hydrolysés ensuite. Si les calcaires sont durs, les silicates sont altérés les premiers. Mais, dans les deux cas, ont lieu : et dissolution du carbonate de calcium et hydrolyse des minéraux argileux avec accumulation d'hydroxydes. Dans la nature, la décarbonatation et la désaturation doivent être à peu près totales, avant que ne débute l'altération des minéraux silicatés.

La kaolinite a été altérée à son tour. Le rapport silice/alumine a diminué graduellement et la silice a été exportée. Le minéral argileux initial a été complètement détruit, mais c'est un phénomène lent.

Un autre problème qui trouve des éléments de solution est celui de la formation de gibbsite ou de boehmite. Dans les premiers travaux de PEDRO, la boehmite était mise en relation avec un drainage intense voire excessif, tandis que la gibbsite correspondait à une circulation d'eau moindre. Par la suite, il est apparu également qu'à drainage égal la gibbsite apparaissait en

(1) PEDRO et BERRIER, 1966 ; PEDRO et LUBIN, 1968 ; PEDRO, 1970 ; PEDRO, BERRIER et TESSIER, 1970.

(2) BOROVEC et NEUZIL, 1966 ; PARHAM, 1969 ; TRICHET, 1970.

présence de gaz carbonique, tandis que la boehmite apparaissait en conditions de lessivage à l'eau pure.

Au cours de leurs expériences d'altération en soxhlet, PEDRO et TRICHET obtiennent dans le ballon des produits amorphes qui ont été examinés et analysés.

PEDRO, 1964.

PEDRO observe, au microscope électronique, deux faciès : sphérolaire et globulaire. Les sphérules sont constituées par la juxtaposition de particules rondes de très petite taille 30 à 40 Å. Les globules sont des boules sphériques noires de 400 Å à 2 µ. La matière amorphe a la composition suivante :

SiO_2 82 % ; Al_2O_3 16 % ; MgO 1,1 % ; base 0,9 %.

Dans le ballon, le rapport entre les produits solides et dissous est de 77/22. L'examen des produits solides aux rayons X et à l'analyse thermique différentielle permet de conclure qu'il s'agit de produits amorphes.

TRICHET, 1970.

TRICHET et SELLA, 1968.

De son côté, TRICHET qui altère des verres volcaniques arrive à la constatation que le verre est constitué de « billes » liées par un ciment. L'altération libère ces billes de leur ciment. L'analyse des particules sphériques et du ciment montre que la quasi totalité du fer et du titane se trouve dans le ciment, tandis que les particules contiennent presque toutes de la silice et de la magnésie, et que l'alumine et la chaux se partagent entre les particules et le ciment. Ces particules sont considérées comme les précurseurs de l'allophane.

TRICHET et SVONOROS, 1968.

Ces résultats peuvent être rapprochés des observations de KITAGAWA qui après observation au microscope électronique et mesures de surfaces spécifiques avant et après broyage, conclut à la présence de sphères de 58 Å comme éléments structuraux fondamentaux des allophanes.

KITAGAWA, 1971.

Les résultats obtenus par ces différentes méthodes d'altération artificielle sont de valeur très différente pour les sols. Les essais en circuit fermé à haute pression et température sont effectués dans des conditions fort éloignées de celles des sols. Elles peuvent rappeler cependant les conditions hydrothermales.

Les conclusions des essais en circuit fermé à basse température et à pression ordinaire ne sont pas transposables à tous les sols. Elles ne peuvent s'appliquer qu'au milieu confiné de MILLOT et, en particulier, à certains sols hydromorphes. Un drainage déficient s'accompagne en effet de pH élevé, dû à de fortes teneurs en bases ; l'aluminium est alors incorporé dans la structure des minéraux argileux 2/1.

Les essais en circuit ouvert conviennent très bien à un très grand nombre de sols où le drainage est libre et l'eau circule facilement. Ils conviennent particulièrement aux sols ferrallitiques où les solutions sont abondantes et très peu chargées en ions. Ils rendent compte de manière remarquable de la formation des produits alumineux riches en hydroxydes, largement débarrassés de silice que sont les bauxites. Toutefois, dans la très grande majorité des cas, les sols ferrallitiques contiennent en abondance de la kaolinite, qui ne se forme ni en milieu confiné, ni dans le milieu très ouvert du soxhlet. Il y a donc une situation intermédiaire qui n'est pas représentée dans ces différents essais. Comme dans les essais de synthèse directe, l'obtention de kaolinite dans les altérations artificielles est un problème encore à résoudre.

3.5. CONCLUSIONS

Les conditions de synthèse, ainsi que les produits obtenus lors d'essais d'altération artificielle au laboratoire ont été examinées, dans leurs relations avec les divers produits alumineux que l'on trouve dans les sols. Ces synthèses

et altérations sont susceptibles d'apporter des précisions sur les propriétés des substances étudiées, qui sont toujours en mélange et souvent en faible quantité. Elles permettent également de mieux connaître les conditions d'apparition des différents types de minéraux. Si certains résultats obtenus sont contradictoires avec les faits naturels, cela peut être dû au fait que les conditions naturelles n'ont pas été parfaitement comprises et reproduites ; certains faits peuvent encore nous échapper sur lesquels l'avenir nous renseignera.

Les *oxydes amorphes* sont obtenus sans difficulté majeure. Il est souvent difficile de les empêcher de cristalliser. Mais il est difficile également de les obtenir avec une très grande pureté car ils fixent les anions du sel à partir duquel ils ont été obtenus. Ils peuvent exister alors pendant longtemps à l'état amorphe ou mal cristallisé. Les gels silico-alumineux sont obtenus facilement au laboratoire. Ils cristallisent mal même, après un très long temps.

Ces produits amorphes présentent généralement une surface spécifique élevée et fixent l'eau de manière importante. Cette eau est facilement libérée par un chauffage modéré. Ces produits sont susceptibles de nous aider à mieux comprendre les propriétés des allophanes.

Les conditions de genèse des hydroxydes ont été singulièrement éclairées par les travaux récents effectués au laboratoire tant par les essais de synthèse que par les altérations. La *gibbsite* peut être obtenue soit en traitant des produits alumineux par un réactif alcalin et chaud, soit en désionisant complètement un produit précipité en milieu acide.

Si la première voie paraît être celle de l'industrie, la seconde au contraire paraît rendre mieux compte de l'apparition et du maintien de la gibbsite dans les sols ferrallitiques. En effet, elle est le produit de la pression et de la température ordinaires, des solutions diluées et acides.

En ce qui concerne la *boehmite*, les positions ne sont pas aussi fermes et il faudra encore attendre d'autres travaux pour être définitivement fixés. Sans doute, la boehmite est l'hydroxyde des pressions et température modérément élevées, et ceci permet de rendre compte de sa présence dans certaines bauxites, dans certaines cuirasses. La boehmite apparaît encore quand le milieu est mal désionisé lorsque certains ions (cations ou anions) sont présents. Mais cet hydroxyde est également apparu dans des conditions de drainage excessives.

Le diaspre n'a pas été obtenu au laboratoire ; comme c'est un hydroxyde de fortes pression et température, il n'y a pas lieu d'être surpris de ne pas le trouver dans les sols et seulement dans certaines bauxites. La bayerite, paraît n'être qu'un produit de synthèse. La nordstandite a été identifiée un très petit nombre de fois dans les produits naturels.

Les *minéraux argileux* les plus simples sont les plus difficiles à obtenir au laboratoire. De multiples tentatives ont été faites. Dans les conditions hydrothermales (fortes pression et température), le succès est complet et immédiat. Par contre, aux basses pression et température qui règnent dans les sols, les résultats sont encore décevants et incertains, et les rendements médiocres. Ici encore, on doit espérer que de nouvelles recherches donneront la clé de la synthèse de ces minéraux que la nature sait fabriquer en grande abondance. Un milieu acide, des solutions diluées, l'aluminium hexacoordonné à l'aide de substances organiques apparaissent les conditions à remplir pour obtenir de la kaolinite. Des pH neutres à alcalins, un excès de silice, des cations métalliques étrangers apparaissent nécessaires à l'obtention de minéraux à trois couches.

Par contre, les minéraux à aluminium intercalaire sont très faciles à obtenir. On réussit sans grande difficulté à fixer de l'aluminium entre les feuillets de la vermiculite et de la montmorillonite. Cet aluminium se fixe en milieu acide, il n'est pas échangeable. Ces minéraux complexes peuvent également être considérés comme des précurseurs de la kaolinite.

L'altération artificielle en circuit ouvert a apporté enfin des renseignements précieux sur la genèse des hydroxydes. On peut lui reprocher certes d'aller trop vite. L'étape minéraux argileux, si abondante dans les sols, est (à une exception près) sautée. Mais, elle nous renseigne avec certitude sur les mécanismes de l'altération ; elle nous informe aussi qu'aucun minéral aluminosilicaté n'est parfaitement stable. Enfin, la structure des allophanes est héritée de celle des verres dont elles dérivent.

Influence de l'aluminium sur quelques propriétés du sol et sur le développement des végétaux

4.1. INTRODUCTION

L'aluminium présent dans les sols influence un certain nombre de propriétés. Alors que le fer peut être tenu pour responsable de la couleur, parfois de la structure du sol, l'influence de l'aluminium sur ces propriétés est très faible ou nulle.

L'aluminium des minéraux primaires, des minéraux argileux, des hydroxydes cristallisés est sans effet immédiat sur les propriétés du sol. Il n'en est pas de même des formes facilement extractibles parmi lesquelles l'aluminium échangeable. Par la facilité avec laquelle elles sont déplaçables, ces formes sont tenues pour responsables d'un certain nombre de caractéristiques. En particulier, l'*acidité* est liée très étroitement à l'existence des formes échangeables de l'aluminium. Ce sont ces mêmes formes qui sont susceptibles de passer dans la plante et d'y provoquer des phénomènes de *toxicité*, alors qu'à de faibles doses l'aluminium est un stimulant. Il se combine également avec facilité à l'*acide phosphorique* et provoque l'insolubilisation de celui-ci.

Les relations entre l'aluminium (et le fer) et les ions phosphoriques intéressent non seulement le pédologue mais aussi l'agronome et tous ceux qui s'occupent du devenir des engrais phosphatés ajoutés au sol. Les travaux concernant la toxicité de l'aluminium, les relations de l'ion avec les phosphates ont donné lieu à un nombre de travaux particulièrement élevé. Il est impossible de les citer tous dans le seul cadre d'un chapitre de cet ouvrage. Il existe des mises au point effectuées périodiquement sur ces sujets, auquel le lecteur pourra se référer avec profit (1).

(1) Al et Acidité : JENNY, 1961 ; COULTER, 1969. Al et Toxicité : HUCHINSON, 1943, 1945. Al et Phosphates : WILD, 1950 ; HEMWALL, 1957.

4.2. L'ALUMINIUM ET L'ACIDITÉ DU SOL

4.2.1. Rappel de nos connaissances

L'acidité de certains sols est une des données les plus anciennement acquises de la pédologie. Mais les explications qui ont été données de cette acidité ont beaucoup varié. On a d'abord pensé qu'elle était due à des substances organiques (les acides humiques en particulier).

Mais rapidement, on s'aperçut que le traitement du sol par des sels neutres (chlorure de sodium ou de potassium) se traduisait par l'apparition d'une acidité dans les solutions. Cette acidité était titrable et reçut le nom d'« acidité d'échange ». Elle était attribuée à des ions H^+ dont la concentration était mesurable.

Au début du siècle, de très gros progrès dans l'instrumentation et dans les techniques analytiques eurent lieu. En même temps, la notion de pH se développa et prit une importance d'ailleurs méritée. On s'aperçut alors que les sols possédaient une acidité indépendante de l'addition de sels neutres. En traitant un sol avec un acétate de sodium normal on mettait en évidence une autre acidité nommée « acidité hydrolytique ». Jusqu'à la période d'entre les deux guerres, un grand nombre de chimistes du sol, conduits par BRADFIELD aux USA, PAGE en Grande-Bretagne, KAPPEN en Allemagne, etc., considéraient qu'une argile pouvait être assimilée à un acide faible, analogue à l'acide acétique, dont on pouvait mesurer la constante de dissociation apparente. La courbe de titration était assimilée à celle d'un acide faible par une base forte.

Cependant, dès le début du siècle, VEITCH constatait que le lessivage d'un sol acide par une solution d'un sel neutre provoquait l'extraction d'aluminium et de manganèse, l'aluminium n'apparaissant en solution que lorsque le pH de l'extrait descendait au-dessous de 4,5. Ceci fut confirmé par DAIKUHARA et par KAPPEN lui-même. Une première conclusion fut que l'aluminium sous une forme ionique était plus énergiquement fixé au sol que l'hydrogène.

Mais, ceci fut perdu de vue pendant de nombreuses années, sans être toutefois complètement oublié. Il fallut les travaux de RIEHM d'abord, et surtout de PAVER et MARSHALL, pour redonner à l'aluminium toute son importance. Ces derniers auteurs insistèrent sur le fait que les charges négatives d'un sol acide ne sont pas neutralisées par les seuls ions hydrogène mais par des ions hydrogène et des ions aluminium. Par la suite, MUKHERJEE et ses collaborateurs montrèrent qu'aux Indes, il en était de même. Dans la période qui suivit immédiatement la seconde guerre mondiale apparurent les travaux de CHERNOV qui établissaient définitivement l'importance de l'aluminium dans l'acidité du sol.

Les divers groupes de chercheurs qui s'intéressent à ce problème ont bien reconnu la prééminence de l'aluminium (1). En particulier, LOW et par la suite d'autres auteurs ont bien souvent confirmé que, lors de la titration des

BRADFIELD, 1923.

VEITCH, 1904.

RICE, 1916.

DAIKUHARA, 1914.

KAPPEN, 1929.

PAVER et MARSHALL, 1934.

MUKHERJEE *et al.*, 1947, 1948.

CHERNOV, 1956, 1959.

LOW, 1955.

(1) SCHOFIELD, 1950 ; COLEMAN et HARVARD, 1953 ; LOW, 1955 ; COLEMAN et CRAIG, 1961 ; DAVIS, 1961 ; ALDRICH et BUCHANAN, 1959 ; GILLY, 1958 ; BLANCHET *et al.*, 1960, 1967 ; BORNEMISZA, 1965 ; DAVIS *et al.*, 1962 ; YUAN, 1963, 1965 ; LEROUX et DE VILLIERS, 1965, 1966 ; LINE, 1925 ; RAUPACH, 1957 ; NIKOLAEV, BRAGETSOV, LEBEDEV, 1963 ; RUSTAMOV, 1962 ; HOURIGAN, 1960 ; HATTORI et KAWAGUCHI, 1959 ; YUAN, 1960.

ALDRICH et BUCHANAN, 1959.

COLEMAN, RAGLAND et CRAIG, 1961.

LITTLE, 1964.

LOW, 1955.

BLANARU, 1966, 1969.

COULTER, 1969.

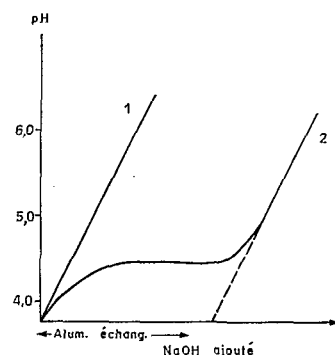


FIG. 21. — Interprétation de la courbe de titration d'un sol acide (LITTLE, 1964).

(1) droite correspondant à la neutralisation d'une charge dépendant du pH.

(2) courbe correspondant à la neutralisation d'un sol acide où des sites d'échange sont occupés par de l'aluminium.

argiles, une première inflexion est due à la neutralisation de l'aluminium. Des argiles (bentonite) ont été d'abord saturées par de l'argent puis traitées avec un mélange en proportion variable d'acide chlorhydrique et de chlorure d'aluminium pour avoir un rapport H/Al variant de 3/1 à 1/3. L'argile, H/Al ainsi obtenue a été neutralisée à la soude. La courbe obtenue peut servir à déterminer la quantité d'aluminium fixée.

Ceci a été confirmé par ALDRICH et BUCHANAN, à la recherche d'une préparation de bentonite-H. Ils constatent que l'électrodialyse, suivie d'un lavage à l'acide ou d'un passage sur résine n'enlève pas l'aluminium échangeable mis en évidence par la courbe potentiométrique. Par contre, le traitement acide, suivi par l'élimination des ions chlore en excès puis par un passage sur résine, supprime pratiquement l'inflexion due à l'aluminium. Le vieillissement et le séchage des produits se traduit par la réapparition de l'inflexion. Le calcium, en abondance dans le sol, a également pour effet de déplacer l'aluminium; le chauffage accélère le processus.

La courbe de titration d'un échantillon présentant des ions H^+ et Al^{3+} est donnée par LITTLE (fig. 21) qui distingue deux parties nettement distinctes l'une, à bas pH ($< 5,0$) résulte de la neutralisation de l'acidité due à l'aluminium, l'autre ($pH > 5,0$) est le fait de l'acidité dépendant du pH. Low, en faisant varier le rapport H/Al a montré que la première partie de la courbe était bien due à l'aluminium. Elle peut donner lieu à une mesure de l'aluminium (fig. 22).

Il semble donc que la présence d'aluminium échangeable dans les sols acides soit assurée et que l'on puisse conclure avec COULTER que « les sols acides sont des matériaux saturés d'aluminium avec des caractéristiques d'acides faibles dues à l'hydrolyse de l'alumine adsorbée ».

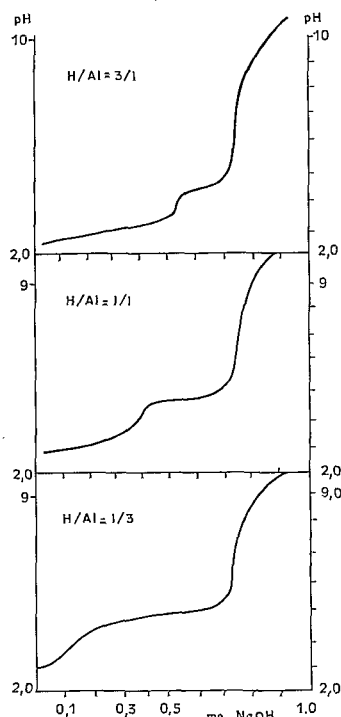


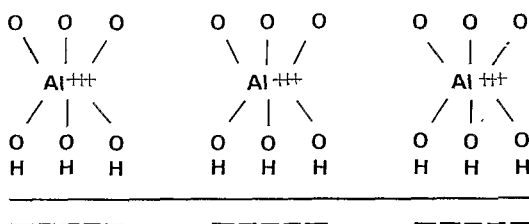
FIG. 22. — Courbes de titration de solutions acides de chlorure d'aluminium avec de la soude (Low, 1955).

4.2.2. Formes de l'aluminium adsorbé

Les formes sous lesquelles l'aluminium se trouve adsorbé dans les sols ne sont pas encore établies avec certitude. Le fait que l'emploi de divers réactifs (sels neutres, sels tamponnés à divers pH, citrates, etc.) laisse à penser que l'aluminium est fixé sous des formes différentes.

JENNY, 1961.

JENNY, suggère que l'aluminium, siège de trois charges positives peut se placer au voisinage de la paroi solide/liquide en neutralisant trois charges négatives. Mais, comme chaque ion aluminium est entouré de six molécules d'eau disposées au sommet d'un octaèdre, on peut admettre que l'aluminium est fixé à la paroi par l'intermédiaire de ponts hydrogène, qui lient les oxygènes des minéraux argileux et de l'eau.



SCHWERTMANN et JACKSON, 1963, 1964.

SAWHNEY et FRINCK, 1966

VOLK et JACKSON, 1963.

Mais tout l'aluminium fixé sur le sol n'est pas déplaçable par des sels neutres. L'établissement d'une courbe de titration d'une montmorillonite H fournit différents paliers dont les premiers sont attribués par la plupart des auteurs aux ions hydrogène et aluminium. Les suivants sont attribués à des polymères hydroxylés. On les a attribués également à un complexe aluminosilicique provenant de l'attaque acide de l'argile ou bien à des hydroxyaluminés « plus faibles ». Les premiers stades de la neutralisation sont considérés comme correspondant à la charge permanente, les derniers à la charge variable (liée au pH).

NYE, CRAIG et COLEMAN, 1961.
RAGLAND et COLEMAN, 1960.

Il est généralement admis que l'aluminium adsorbé total est supérieur à l'aluminium échangeable et qu'une partie de cet aluminium existe sous forme de polymères hydroxylés entre les feuillets des minéraux expansibles. La nature précise des ions et leur configuration géométrique est encore souvent discutée (cf. chapitres 1, 2 et 3). Les différentes formes d'acidité du sol apparaissent donc étroitement liés aux formes variées présentées par les ions aluminium.

4.2.3. L'aluminium et l'échange de cations dans les sols acides

Il est intéressant de savoir, quand l'aluminium et d'autres cations sont en présence, quel est celui qui se fixe le mieux. Lorsque les sols sont désaturés puis resaturés avec K ou Ca, la quantité d'Al extractible diminue ; moins le sol est acide et moins on extrait d'aluminium. Différents groupes de chercheurs ont déterminé les isothermes d'échange pour divers couples de cations Ca/Al, K/Al et Na/Al. Malgré quelques différences dans les techniques utilisées, les résultats sont généralement assez concordants (1).

(1) McLEAN *et al.*, 1959 ; TURNER, NICHOL et BRYDON, 1963 ; GILBERT et LAUDELOUT, 1964 ; CLARK et TURNER, 1965 ; COULTER et TALIBUDEEN, 1968 ; COULTER, 1969.

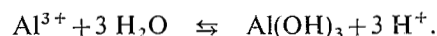
Les minéraux argileux utilisés pour étudier la fixation apparaissent avoir une certaine importance, en particulier en ce qui concerne le couple K/Al. La montmorillonite fixe Al mieux que K, mais l'illite et la vermiculite paraissent préférer le potassium.

La concentration joue un rôle variable suivant les couples. Pour le couple K/Al, en solution diluée, l'aluminium est préféré au potassium, en solution concentrée (supérieure à 0,1 N), le potassium se fixe mieux que l'aluminium et de plus en plus à mesure que la concentration augmente. Pour le couple Ca/Al, en solution diluée comme en solution concentrée, l'aluminium est préféré.

Cet ensemble de résultats indique que, en solution très diluée, comme c'est le cas dans les sols du milieu équatorial par exemple, l'aluminium se fixera sur le complexe absorbant de préférence aux cations alcalins et alcalino terreux ; mais que, pour déplacer l'aluminium, les solutions de sels neutres potassiques seront plus efficaces que les autres.

4.2.4. Mesure de l'acidité du sol et de l'aluminium

Le déplacement d'un ion aluminium fixé sur le sol s'accompagne de la libération d'ions hydrogène et de la formation d'un hydroxyde.



HEDDLESON *et al.*, 1960.

Ces ions viennent s'ajouter aux ions H^+ fixés sur le sol, et qui sont déplacés en même temps par le réactif servant à l'extraction. On suppose que cette réaction est réversible et que, dans le cas de fortes acidités, de l'aluminium des hydroxydes peut faire retour au sol.

KAPPEN, 1929.

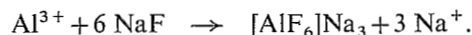
(a) Mesure de l'acidité d'échange. Différentes techniques ont été proposées dont la plus ancienne est celle de KAPPEN.

GODLIN, 1959.

Le sol est mis en suspension avec une solution de chlorure de potassium normal (rapport 1/2,5). On filtre et on titre l'acidité de la solution par de la soude décimale. Cette extraction est considérée comme insuffisante et doit être répétée jusqu'à ce que la solution extraite ait un pH identique à celui de l'extractant. Pour éviter les diverses extractions successives, on utilise en URSS des solutions différentes, dont celle de GODLIN qui est faite avec un mélange de bicarbonate de sodium et de chlorure de sodium.

CHERNOV, 1939.
GILLY, 1958.

Mais ces techniques ne donnent qu'un aspect global de l'acidité et ne distinguent pas ce qui revient à l'hydrogène et à l'aluminium. CHERNOV propose de faire deux parts de la solution saline provenant du lessivage du sol. La première, titrée par la soude en présence de phénol-phtaléine, donne l'acidité totale. A la seconde, on ajoute du fluorure de sodium qui a pour effet de complexer l'aluminium :



L'acidité mesurée alors est due uniquement aux ions hydrogène. Par différence on a l'acidité due aux ions aluminium.

POPENOE, 1960.
COLEMAN *et al.*, 1959.

(b) Importance de l'aluminium dans la neutralisation des charges d'un sol. La charge totale d'un sol peut se décomposer en « charge permanente » qui est neutralisée par la somme des bases échangeables et de l'aluminium, dépla-

çables par un sel neutre et « charge variable », dépendante du pH, neutralisée par des ions H^+ . Celle-ci demeure après le lessivage par les sels neutres et correspond à des radicaux acidoïdes faiblement ionisés.

MEHLICH, 1945, 1948, 1960.
GANEV, 1969.

La charge totale peut être obtenue par la méthode de MEHLICH, au chlorure de baryum tamponné à la triéthanolamine à pH 8,2. La charge permanente est obtenue après lessivage par un sel neutre. Dans un sol acide, l'aluminium neutralise la quasi totalité des charges permanentes ; mais dans un sol à pH supérieur à 6,0, la charge permanente est neutralisée surtout par le calcium et le magnésium.

4.3. INFLUENCE DE L'ALUMINIUM DU SOL SUR LE DÉVELOPPEMENT DES VÉGÉTAUX

La toxicité de l'aluminium pour les végétaux a été constatée à maintes reprises (1). Déjà, avec MAGISTAD, on savait que les dommages aux végétaux étaient dus à l'aluminium beaucoup plus qu'aux ions H^+ . Mais divers problèmes se posent. Tout d'abord, il ne s'agit pas d'une carence, car la dilution d'une terre toxique diminue les effets constatés. Il importe de connaître avec quelles doses de l'aluminium du sol et des solutions nutritives, et sur quelles plantes elle se manifeste. Sur quelle partie de la plante, l'effet de l'aluminium est-il particulièrement marqué ? En quoi consistent effectivement les troubles observés et comment les combattre ? Il faut ajouter que l'aluminium a parfois des effets bénéfiques ou tout à fait particuliers sur certains végétaux.

4.3.1. Doses toxiques de l'aluminium

Les renseignements fournis par la littérature sont de valeur inégale sur ce sujet. Il est rarement spécifié en même temps comment la teneur en aluminium a été déterminée et à quelle plante elle s'applique. Pour estimer l'aluminium des sols, on a le plus souvent recours au chlorure de potassium normal. Cependant, on utilise également l'acide acétique demi-normal, une solution acéto-acétique de pH 4,8.

BURGESS, 1923.
AHMAD, 1960.
JONES, 1961.

JUSTE, 1966.

JUSTE donne, pour quelques sols des Landes, des teneurs variant de 20 à 915 ppm. Les sols, dits de Touya, présentent les teneurs les plus élevées.

MOORMAN, 1963.
ANGLADETTE, 1966.

Pour les sols de rizières, les niveaux suivants ont été établis (2) :

moins de 25 ppm	pas de dommages
de 25 à 80 ppm	quelques dommages
de 80 à 100 ppm	dommages sérieux pour la plupart des variétés
au-dessus de 100 ppm	toxicité pour toutes variétés.

Les phénomènes de toxicité apparaissent donc pour le riz à partir de 25 ppm, mais la plante ne peut se développer convenablement au-dessus de 80 ppm. En Indochine, en particulier dans la plaine des Joncs, certains sols de rizières contiennent de l'alun. Des dégâts commencent à apparaître sur le

CERIGHELLI, 1955.
ANGLADETTE, 1947.

(1) MIYAKE, 1916 ; MAGISTAD, 1925 ; McLEAN et GILBERT, 1928 ; PIERRE *et al.*, 1932, 1933 ; LIGON et PIERRE, 1934 ; DUTIL et JUSTE, 1964 ; ADVONIN, 1971.

(2) Au Vietnam, les meilleures données sont fournies par AURIOL, cité par ANGLADETTE.

TANAKA et NAVASERO, 1966.

MCLEOD et JACKSON, 1965.
RAGLAND, 1959.
CATE et SUKHAI, 1969.

riz lorsque le pH est très acide (4,5) et qu'il y a plus de 50 ppm d'aluminium. Cependant, les teneurs critiques varient beaucoup avec les éléments qui accompagnent l'aluminium, par exemple le phosphore et le fer.

De nombreux auteurs estiment que pour la plupart des végétaux supérieurs, la dose toxique en solution se situe vers 1 à 2 ppm. Pour un champignon, comme *Aspergillus niger*, ou une algue, comme *Chlorella vulgaris*, la teneur à ne pas dépasser est beaucoup plus faible, 0,1 ppm.

Si de fortes teneurs en aluminium ont un effet dépressif indubitable sur les plantes, il est certain également que cet élément est, à très faible dose, indispensable à leur développement.

4.3.2. Plantes sensibles à l'aluminium

DIAKOVA, 1948.
BERES, 1963a, b.

JUSTE, 1966.

PELISEK, 1947.

CHENERY, 1955.
GOLETIANI, 1965a et b.

JONES, 1961

Un grand nombre de plantes cultivées réagissent à l'aluminium : le sorgho, le maïs, l'orge, la luzerne, le trèfle, le tournesol, la tomate, le céleri sont parmi les plus sensibles. Le riz apparaît l'être moins que les plantes précédentes. JUSTE remarque que le pin est sensible à de fortes doses d'aluminium (200 ppm) mais pour des doses faibles (10 ppm), le métal paraît avoir un effet stimulant certain. L'aluminium est également toxique pour les *Azotobacter* et *Actinomycetes* extraits de sols russes. Même le développement de la forêt peut être contrarié par l'abondance d'aluminium échangeable.

Il faut signaler, à l'opposé, que des plantes cultivées comme le théier se développent bien dans des sols contenant des fortes doses d'aluminium. De même, la canne à sucre paraît peu sensible à un excès d'aluminium dans les sols. Aux Hawaï, la présence d'aluminium échangeable n'est pas considérée comme gênant pour le développement de la canne à sucre.

Quelques caractéristiques données par JONES sur les teneurs et le comportement de quelques plantes sont rassemblées dans le tableau 7.

Plante	Al en ppm		Comportement
	Sol	Cendres	
Orge	22	109	sensible
Chou de Bruxelles	13	51	semi-tolérant
Trèfle blanc	54	310	tolérant
Moutarde	14	350	—
Atriplex hastata	101	335	—

TABLEAU 7. — Comportement de quelques plantes vis-à-vis de l'aluminium

4.3.3. Parties de la plante affectées par la toxicité

FISKELL *et al.*, 1958.
HORTENSTINE, 1959.
RAGLAND et COLEMAN, 1959.

PATERSON, 1965.

Presque tous les auteurs sont d'accord pour reconnaître que ce sont les racines qui sont les premières à souffrir, car l'aluminium s'y accumule, alors que les teneurs augmentent nettement moins dans les parties aériennes. Le développement des racines est inversement proportionnel à la teneur en aluminium échangeable. Le développement des racines de sorgho est fortement contrarié jusqu'à ce que 80 % de l'acidité soit neutralisé.

McLEOD et JACKSON, 1965.

GACHON, 1963.

KOROVIN, 1960.

CATE et SUKHAI, 1964.

HORTENSTINE et FISKELL, 1961.

LIEBIG, VANSELOW et CHAPMAN, 1942.

Chez la luzerne, l'aluminium inhibe complètement la nodulation et la croissance racinaire. Le feuillage devient vert-grisâtre ou bleuâtre ; des nécroses brunes et des punctuations noires apparaissent.

Il semble bien que l'aluminium s'accumule sous forme de phosphate car les teneurs en phosphore augmentent en même temps que l'aluminium. On note également que, calcium, magnésium et potassium s'accumulent dans les racines et diminuent dans les feuilles de légumineuses. L'effet sur les variations des teneurs en cuivre et en bore dans les plantes est peu important. L'addition de sels de potassium ou d'ammonium ou de cuivre et de zinc à un sol acide contenant de l'aluminium échangeable provoque un déplacement de l'aluminium qui pénètre dans la plante entraînant des symptômes de toxicité.

Pour beaucoup de plantes, le développement des racines est réduit de manière significative avec 1 ppm d'aluminium ; il est arrêté avec 2 ppm.

Les feuilles sont également affectées ; on assiste à la chlorose sur l'orge et l'épinard, à des mouchetures brunes sur les feuilles de riz.

Bien entendu, la hauteur des plantes est réduite et une diminution très sensible des récoltes est enregistrée. Si la teneur en aluminium passe de 0 à 16 ppm, un plant de tournesol enregistre, par exemple, une diminution de hauteur de 150 à 85 cm et une réduction de poids de 18,1 à 3,25 g.

Les citrus sont affectés d'une réduction globale de la taille avec des teneurs de 0,1 à 0,5 ppm. De 2,5 à 5,0 ppm les racines ne sont pas touchées, mais le sommet est très réduit.

4.3.4. Causes physiologiques de la toxicité

WRIGHT, 1937.

FOY et BROWN, 1964.
FOY *et al.*, 1965.

CLARSON, 1966.

AIMI et MIRAKAMI, 1964.

RORISON, 1965.

ADVONIN, 1971.

TAKAHASI, 1961.
PATERSON, 1965.

REES et SIDRAK, 1961.

VENEMA, 1963.

BROWN et FOY, 1964.

HYATTA, AMOS et MASSEY, 1963.
BERES, 1963.

La cause la plus souvent invoquée est le blocage de l'acide phosphorique. En faisant pousser de l'orge sur des solutions contenant des doses variables d'aluminium, WRIGHT constate que les plantes intoxiquées contiennent du phosphore précipité dans leurs tissus.

La présence d'aluminium n'a en soi rien de dommageable pour la plante. Si on ajoute un chélatant comme l'EDDHA, on augmente la solubilité de l'aluminium ce qui réduit la toxicité. On assiste, du même coup, à une meilleure utilisation du phosphore par la plante. On s'est servi du ^{32}P pour étudier le comportement des plantes traitées par de l'aluminium. On a constaté qu'il s'y produisait deux réactions, l'une à la surface de la cellule, l'autre à l'intérieur des mitochondries. Il y a diminution importante du taux de phosphorylation des sucres par inhibition de l'hexokinase. Dans une expérimentation sur le sainfoin, on a constaté également une perturbation dans l'utilisation du phosphore plutôt qu'une précipitation de phosphate d'aluminium.

L'aluminium inhibe la polymérisation des sucres, et la conversion de l'azote minéral en azote protidique.

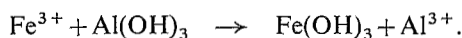
On a constaté également une diminution de la teneur en calcium dans les plantes quand l'aluminium augmentait, en particulier chez le maïs et le tournesol. L'aluminium a également un effet sur le rapport K/Ca chez l'orge et l'épinard. Un déséquilibre entre calcium et magnésium a été également invoqué. L'aluminium est considéré comme influençant l'absorption des oligo-éléments. Divers auteurs estiment que l'aluminium gêne l'absorption de cuivre par les végétaux par suite d'une compétition entre l'aluminium et le cuivre ; d'autres pensent que l'aluminium favorise l'absorption de métaux comme le fer, le cobalt, le nickel à des doses toxiques. Mais il ne semble pas y avoir d'influence sur le bore.

HORTENSTINE et FISKELL, 1961.
REES et SIDRAK, 1961.

De fortes teneurs en aluminium peuvent diminuer l'absorption en eau de la plante. Ce serait une des causes du « Cadang-cadang » du cocotier.

MOSKAL, 1959b.
CATE et SUKHAL, 1964.

La toxicité aluminique peut être induite par toutes les causes qui provoquent l'augmentation de l'acidité du sol. Les additions continues de sulfate d'ammonium peuvent se traduire par une augmentation de l'acidité et de ce fait une augmentation de l'aluminium échangeable. Les additions continues de sels ammoniacaux se traduisent par une baisse du pH due à l'acide nitrique, ce qui a pour conséquence une apparition d'aluminium échangeable. Cette toxicité peut être provoquée également par un changement des conditions d'oxydo-réduction. En conditions réductrices, l'aluminium échangeable est remplacé par du fer ferreux, mais lors de la réoxydation, le fer ferrique déplace l'aluminium des hydroxydes.



ADAMS et LUND, 1966.

Les racines de certains végétaux ou variétés dans certaines espèces, créent autour des racines des pH plus faibles ce qui a pour effet d'augmenter l'acidité et par conséquent l'aluminium échangeable : d'après la relation entre l'aluminium et le pH

$$\text{pAl} - 3 \text{ pH} = -8,2$$

FOY, BURNS, BROWN et FLEMING, 1965.

LINDSAY, PEECH et CLARK, 1959.

une augmentation d'une unité pH se traduit par une augmentation de l'activité de Al de 1 000. Par conséquent, même une faible variation de pH se traduit par une forte augmentation de l'aluminium échangeable. Cela a été observé dans les sols acides du Sud-Est des USA.

4.3.5. Lutte contre la toxicité aluminique

JUSTE, 1966.

MOSCHLER, JONES et THOMAS, 1960.

La meilleure façon de lutter contre l'action toxique de l'aluminium est le chaulage. Le pH est remonté et l'aluminium échangeable est précipité sous forme d'hydroxyde. Cette technique a été préconisée par de très nombreux auteurs (1). La chaux est utilisée soit seule, soit avec une formule d'engrais comportant des phosphates, du fumier de ferme, etc. L'objectif est de remonter le pH, neutraliser au moins 80 % de l'acidité. JUSTE a étudié dans le sud-ouest de la France l'effet du chaulage sur des céréales : blé, orge et maïs. Il a apporté 4 t/ha en trois ans et a constaté une augmentation spectaculaire des rendements. Il pense que l'action de la chaux n'était pas achevée après 3 ans et que l'addition devrait être poursuivie. Aux USA, on a mesuré simultanément, l'augmentation de rendement d'une culture, la luzerne, et la diminution du taux d'aluminium échangeable, lors de l'addition de calcaire dolomitique sur un sol acide (red-yellow podzolic). Le rendement augmente très rapidement et l'aluminium diminue très brutalement. Mais l'effet de la chaux ne dure guère au-delà de douze mois. Au bout de ce temps, à plus de 20 cm de profondeur, l'effet sur le pH où la teneur en aluminium échangeable ne se fait plus sentir.

HUTCHESON et FREEMAN, 1965.

HARTWELL et PEMBER, 1918.

Au lieu de chaux, on a utilisé également du carbonate de calcium ou même du silicate de calcium. Ce dernier produit a pour effet de remonter le pH

(1) McLEOD et JACKSON, 1965 ; RAGLAND, 1959 ; RAGLAND et COLEMAN, 1959 ; KOROVIN, 1960 ; MOSKAL, 1959 ; AHMAD, 1960 ; KEHOE et CURNOW, 1968 ; GORALSKI, 1962 ; FOY *et al.*, 1955 ; HARTWELL et PEMBER, 1918 ; MIRASOL, 1920 ; HELIAS et COPPENET, 1970 ; RIOS *et al.*, 1968 ; McLEAN *et al.*, 1965 ; SHOEMAKER *et al.*, 1961.

DATTA *et al.*, 1963.

et de diminuer du même coup l'aluminium extractible. En même temps, il y a sans doute sous l'influence de l'ion silicate, augmentation du phosphore en solution.

Dans certains pays, on utilise même du basalte broyé qui peut être considéré comme une véritable fumure de fond, mais qui contribue également à empêcher l'acidification du sol, surtout dans les régions à très hautes précipitations.

DIOS VIDAL et BROYER, 1962.

La présence de magnésium paraît susceptible de contrecarrer l'effet de l'aluminium. Entre 4 et 17 ppm d'aluminium, 10 millimolécules de magnésium sont de nature à empêcher les dégâts causés aux végétaux, avec 0,1 mM les dégâts apparaissent (ralentissement de la croissance, torsion des racines).

PIERRE et STUART, 1933.
OBOLENSKAYA, 1948.
GASSER, 1962.

Les phosphates ont été également utilisés. Dès 1918, HARTWELL et PEMBER ont montré que l'application de superphosphates diminuait l'activité de l'aluminium, ce que de nombreux auteurs devaient confirmer par la suite. En Guyane, les scories basiques ont un effet moindre que les phosphates solubles ; dans ce cas, la chaux restait peu efficace.

FOY et BROWN, 1964.

Le problème de la lutte contre la toxicité aluminique apparaît lié à la possibilité pour la plante d'absorber du phosphore. Si on apporte à de l'orge un chélatant, la solubilité de l'aluminium est augmentée ; mais l'assimilation du phosphore également, d'où un effet bénéfique sans toxicité.

Enfin, on a préconisé le traitement des sols par de l'eau de mer. Les nombreux cations présents contribuent à déplacer les ions aluminium. On peut se demander jusqu'à quel point ce traitement est bénéfique pour le sol.

4.3.6. Effet bénéfique de l'aluminium sur les végétaux

G. BERTRAND et AGULHON, 1912.
HACKETT, 1962.

Si les effets nocifs de l'aluminium sur certaines cultures sont bien connus maintenant, inversement de l'aluminium, à très faible dose, peut avoir sur ces mêmes plantes un effet bénéfique certain. L'effet dynamique avait été observé dès 1912 par G. BERTRAND qui avait noté que l'aluminium avait un effet positif sur l'orge et le radis ; ce qui fut confirmé par la suite.

MCLEOD et JACKSON, 1965.

L'étude du développement du trèfle et de la luzerne a montré que des doses de 0,1 à 0,2 ppm d'aluminium déterminaient des rendements plus élevés que sans aluminium. Ce métal est sans effet sur le développement d'*Atriplex* ; mais ajouté au sol sous forme de chélate, il protège cette plante des effets nocifs du manganèse.

REES et SIDRAK, 1961.

Si l'humidité du sol est maintenue suffisamment élevée, l'action de l'aluminium est sans effet dans certains sols podzoliques d'URSS.

RUBINCHIKOVA, 1965.

Enfin l'aluminium n'apparaît pas toxique pour des champignons extraits de sols. A très faible dose, il favorise le développement d'*Aspergillus niger* et de *Chlorella vulgaris*.

D. BERTRAND et WOLF, 1966.

LIEBIG, VANSELOW et CHAPMAN, 1942.

L'effet stimulant de l'aluminium peut n'être qu'indirect et résulter de l'antagonisme avec un autre métal. Par exemple, avec les citrus, l'effet stimulant n'est pas apparent. En l'absence d'aluminium, 0,1 ppm de cuivre est toxique ; l'addition de 0,1 ppm d'aluminium supprime cette toxicité ; à l'extrême, la présence d'aluminium peut provoquer une carence en cuivre.

HYATTA, AMOS et MASSEY, 1963.

BROWN et FOY, 1964.

Des expériences avec des céréales (mil et blé) ont montré que l'absorption de cuivre par le blé était ralentie avec des concentrations de 0,4 à 1,0 ppm d'aluminium, tandis qu'à 0,1 ppm d'aluminium, l'absorption du cuivre est augmentée.

BLEVINS et MASSEY, 1959.

La présence d'hydroxydes d'aluminium fraîchement précipités provoque un changement dans l'apparition de l'hydroxyde de manganèse. Au lieu de pH 8,5 celui-ci apparaît dès pH 5,8. Par conséquent, le chaulage d'un sol très acide, riche en aluminium échangeable peut s'accompagner d'une insolubilisation très rapide du manganèse. Cela peut avoir un effet bénéfique si les teneurs en manganèse sont élevées, un effet nocif dans le cas contraire.

MEHLICH, 1957.

HAAS, 1947.

Le citrate d'aluminium appliqué aux citrus est apparu bénéfique ; l'aluminium doit agir comme un oligo-élément.

4.3.7. Quelques effets particuliers de l'aluminium du sol sur les végétaux

CHENERY, 1937.

L'hortensia des jardins (*Hydrangea macrophylla*) change de couleur suivant les métaux qui se trouvent dans le sol. Cette observation est due à Joseph BUSH, jardinier de l'empereur de Russie à Saint-Petersbourg, qui au début de ce siècle constata qu'en arrosant des hortensias avec de l'eau alunée, les fleurs devenaient bleues. ALLEN étudia le comportement de cette plante lorsqu'on l'arrosait avec des sels de divers métaux et constata qu'avec des sels d'aluminium à la dose de 0,001 à 1,0 % les fleurs devenaient bleues, avec des sels de fer vert-bleu, avec des sels de potassium, ammonium, cobalt, béryllium ou baryum, elles devenaient rouges. Des plants chlorotiques ne sont pas guéris par l'aluminium mais colorés en bleu ; tandis que le fer guérit la chlorose mais ne colore pas les fleurs.

ALLEN, 1943.

CLYMO, 1962.

L'aluminium donne également une réponse au problème des plantes calcicoles qui a été étudié par CLYMO sur deux *Carex*, *Carex lepidocarpa* est réputé calcicole et *C. demissa* calcifuge. En fait l'aluminium est toxique pour *C. lepidocarpa* et peu toxique pour *C. demissa*. De plus, *C. lepidocarpa* a besoin également d'une haute concentration en calcium, ce qui fait que les habitats naturels des deux espèces peuvent être séparés au niveau des teneurs suivantes : Al 1 ppm et Ca 30 ppm. Pour *C. lepidocarpa*, l'aluminium empêche la division cellulaire, sans qu'il y ait de rapport évident avec le phosphore.

4.4. RELATIONS ENTRE L'ALUMINIUM ET LES IONS PHOSPHORIQUES

L'addition de phosphates aux sols est une des opérations les plus couramment effectuées au cours de la fertilisation. Bien souvent, et c'est le cas dans les sols des pays de la zone intertropicale, l'incorporation des phosphates aux sols, se traduit assez rapidement par leur insolubilisation, c'est-à-dire par leur passage sous des formes non solubles dans l'eau. Peu à peu, ces formes, dont certaines sont encore assimilables par les végétaux, perdent cette propriété ; on dit alors qu'il y a eu rétrogradation du phosphore.

Ce phénomène est attribué à la présence dans les sols de produits riches en calcium (carbonates et sulfates), en fer (oxydes et hydroxydes), en aluminium (hydroxydes et minéraux argileux). On s'efforcera de préciser dans les pages suivantes le rôle de l'aluminium dans cette rétrogradation. Ceci est important, car plus l'agriculture se perfectionne, plus on ajoute aux sols des quantités importantes de phosphates.

On envisagera successivement : (a) les différents phosphates alumineux et leur comportement. (b) la réaction des ions phosphoriques avec l'aluminium échangeable. (c) la réaction avec les minéraux argileux et les allophanes.

(d) la réaction avec les hydroxydes cristallisés et amorphes. (e) le comportement de l'ion phosphorique dans différents sols en fonction des constituants alumineux. (f) les moyens à mettre en œuvre pour empêcher ou tout au moins retarder la rétrogradation. (g) l'extraction de l'acide phosphorique lié à l'aluminium.

4.4.1. Les différents phosphates alumineux du sol et leurs caractéristiques

Les principaux phosphates naturels sont rarement alumineux qu'il s'agisse d'apatite ou des phosphates calciques sédimentaires. On connaît toutefois des phosphates d'aluminium qui ont été extraits de certaines îles des Antilles et au large de la Guyane et qui sont exploités à l'heure actuelle au Sénégal et au Togo. A Redonda, il s'agissait de variscite, en Afrique occidentale, de wavellite.

POULSEN, 1948.

Tels quels, les phosphates d'aluminium, surtout fraîchement précipités, présentent une certaine assimilabilité par les végétaux, ce qui n'est pas le cas des phosphates de fer. La plupart du temps, le phosphore est apporté aux sols sous forme soluble de superphosphate ou de divers phosphates, calciques ou non ; il y a réaction entre les sels apportés et les constituants du sol.

TAYLOR et GURNEY, 1965.

SWENSON, COLE et SIELING, 1949.

GASTUCHE, FRIPIAT et SOKOLSKI, 1963.

LINDSAY, PEECH et CLARK, 1959.

D'une manière générale, les phosphates d'aluminium se forment beaucoup plus vite que ceux de fer qui n'apparaissent que lorsqu'il n'y a plus d'aluminium. La zone optimum de pH pour la formation de phosphate d'aluminium va de 3,5 à 4,0 (pour le fer : 2,5 à 3,5). A ce pH, l'ion PO_4H_2^- prédomine, il n'y a pas de PO_4H^{--} ni de PO_4^{3-} . Pour la plupart des auteurs la variscite a pour formule $\text{PO}_4\text{Al}, 2 \text{H}_2\text{O}$; pour GASTUCHE *et al.*, SWENSON *et al.*, il s'agit de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Al}(\text{OH})_2$. Le phosphate d'aluminium se forme, à partir d'un phosphate de calcium, par l'intermédiaire de phosphates complexes dont le taux de solubilité relatif va en décroissant. On a successivement du phosphate calcique, puis des phosphates complexes et enfin la variscite. Le produit de solubilité est très faible avec une valeur de $10^{-30,5}$.

Lorsqu'il y a réaction entre des produits alumineux et un phosphate de potassium ou d'ammonium, il y a formation de phosphates, proches des taranakites. Leur formule est variable suivant les auteurs et on a relevé les suivantes :

TAYLOR et GURNEY, 1964.

$\text{KAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH}), 2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3\text{H}, 7 \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8(\text{HO}), 18 \text{H}_2\text{O}$.

L'ammonium peut prendre la place du potassium : on obtient alors, par exemple, un composé répondant à la formule :

GASTUCHE *et al.*, 1963.

$\text{Al}_2\text{NH}_4(\text{PO}_4)_2\text{OH}, 2 \text{H}_2\text{O}$.

LINDSAY et STEPHENSON, 1959

Les produits obtenus paraissent dépendre étroitement du pH de précipitation. Au-dessus ou en dessous de pH 5,4, les produits obtenus varient notablement. Ils ne présentent qu'une très faible solubilité avec un produit de solubilité de 10^{-55} à 10^{-57} .

FRAZIER et TAYLOR, 1965.

Aux rayons X, il est pratiquement impossible de séparer convenablement les taranakites d'ammonium de celles de potassium. Par contre, l'absorption dans l'infra-rouge permet de le faire.

LINDSAY et STEPHENSON, 1959.
CLARK et PEECH, 1955.

TAYLOR *et al.*, 1960.

Il existe des phosphates mixtes d'aluminium, fer et potassium comme $K(Al, Fe)H_8(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$. La présence de calcium entraîne la formation de phosphates alumino-calciques comme : $CaHAl(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Ce type de sel est encore moins soluble que les taranakites avec $K = 10^{-39}$.

Divers phosphates synthétiques ont été essayés comme source de phosphore pour les plantes. Le phosphate d'alumine colloïdal et la taranakite ont constitué d'assez bonnes sources de phosphore pour le maïs. Par contre, le leucophosphite d'aluminium a constitué une source assez médiocre.

4.4.2. Réaction des phosphates avec l'aluminium échangeable ou facilement extractible

Les formes d'aluminium facilement déplaçables paraissent réagir avec l'ion phosphorique (1). La diminution du pH augmente la quantité d'aluminium échangeable et la quantité de phosphore fixé devient alors plus grande. Si on enlève cet aluminium échangeable par du chlorure de potassium, on réduit du même coup la quantité de phosphore adsorbé.

COLEMAN, THORP et JACKSON, 1960.

PRATT, 1961.

On a constaté également que certains sols acides n'ont pas d'aluminium échangeable. Cela a été attribué à la formation de phosphate d'aluminium. Le phosphate de calcium est suffisamment soluble pour former du phosphate d'aluminium avant que ne s'accumule l'aluminium échangeable. Par conséquent les phosphates permettent de lutter contre la toxicité aluminique.

MOSKAL, 1959a.

Enfin, l'aluminium déplaçable entraîne la fixation de l'acide phosphorique et finalement la diminution des récoltes.

4.4.3. Réaction des phosphates avec les hydroxydes d'aluminium

TAYLOR et GURNEY, 1965a.

Les produits alumineux amorphes et cristallisés du sol réagissent avec les phosphates ou l'acide phosphorique. Les produits obtenus subissent l'influence de divers facteurs comme la concentration des réactifs, la nature des réactifs, le pH, etc.

GASTUCHE, FRIPIAT et SOKOLSKI, 1963.

Tout d'abord, la réaction des phosphates est plus rapide avec les hydroxydes d'aluminium qu'avec les oxydes et hydroxydes de fer. La solubilité des premiers est plus forte que celle des seconds.

L'action des phosphates sur les hydroxydes alumineux amorphes est sous l'influence de la concentration. Une solution de phosphate monopotassique M/100 donne des produits amorphes, tandis qu'une solution M donne des produits cristallisés.

Avec une solution concentrée, la fixation du phosphore a lieu sous la forme PO_4^{3-} , tandis qu'avec une solution diluée, elle a lieu sous la forme $PO_4H_2^-$. Des résultats similaires sont obtenus avec des hydroxydes cristallisés. La réaction de fixation du phosphore par l'alumine amorphe est rapide et serait achevée en trente minutes.

HEMWALL, 1957b.
FRIED et DEAN, 1955.

Les différents travaux sur la réaction des phosphates avec les hydroxydes d'aluminium montrent qu'il y a d'abord solubilisation des hydroxydes puis précipitation de phosphates d'alumine. Une fois précipités, ces phosphates peuvent être adsorbés par la fraction colloïdale du sol ; et le composé ainsi formé peut fixer à son tour des ions phosphoriques.

(1) HASEMAN, BROWN et WHITT, 1950 ; WILD, 1953 ; MARTIN et LAUDELOUT, 1959 ; ALEKSIEVA, 1961 ; RANDALL et VOSE, 1963.

PA HO HSU et RENNIE, 1962.
PA HO HSU, 1964.

TAMINI, KANEHIRO et SHERMAN,
1964.

TAYLOR, GURNEY et FRAZIER, 1965.

L'abaissement du pH favorise la fixation des phosphates sur l'hydroxyde d'aluminium. Entre pH 5 et 1, la taranakite obtenue augmente quand le pH s'abaisse. La dimension des particules intervient également : plus la taille des agrégats de gibbsite est faible, plus il y a de taranakite formée.

D'une manière générale, le type de phosphate ajouté au sol influence le produit obtenu. Avec les phosphates d'ammonium, on obtient une taranakite dont la formule semble varier avec la concentration. En présence de calcium, on aboutit à un phosphate alumino-calcique. On peut également aboutir à la variscite.

4.4.4. Réaction des phosphates avec les minéraux argileux et les allophanes

TAYLOR et GURNEY, 1965.
TAYLOR, GURNEY et MORENO, 1964.

La réaction des phosphates a donné lieu à une littérature très abondante et les résultats sont parfois contradictoires. On abordera le problème en envisageant les points suivants : la fixation sur les hydroxydes ou sur les minéraux argileux, les mécanismes.

COLEMAN, 1944.

On a vu au paragraphe précédent, l'importance des hydroxydes dans la fixation de l'acide phosphorique. Qu'en est-il lorsque dans le sol il y a à la fois des hydroxydes et des minéraux argileux ? Le rôle de ces hydroxydes a été étudié de manière directe par COLEMAN. Cet auteur a essayé de fixer du phosphore sur une kaolinite et sur une montmorillonite (du mica et du quartz étaient également présents). Il est arrivé à la conclusion que la nature du minéral argileux n'intervenait pas beaucoup, mais que la finesse des particules avait bien plus d'importance. Les fractions fines fixent deux fois plus de phosphore que les fractions grossières.

ELLIS et TRUOG, 1955.

Si on enlève les hydroxydes libres par l'hydrogène sulfuré (méthode Drosdoff et Truog), le taux de fixation du phosphore est bien moindre et ramené à un niveau assez bas pour tous les échantillons. C'est à une conclusion semblable que sont arrivés ELLIS et TRUOG, dans l'étude de la fixation de phosphates par la montmorillonite : peu de fixation quand les oxydes sont enlevés. Bien d'autres, avant eux, étaient parvenus à cette conclusion.

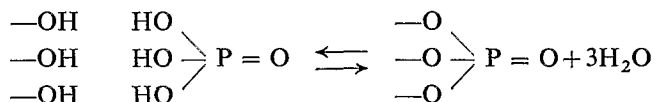
WILD, 1950.

La réaction des phosphates avec les minéraux argileux peut s'effectuer de deux manières. La première correspond à l'adsorption, c'est-à-dire à la fixation de l'ion phosphorique sur un point déterminé de la surface du minéral argileux. La deuxième correspond à une véritable réaction de l'ion phosphorique avec le minéral argileux qui peu à peu est détruit.

STOUT, 1939.

Un mode qui a été souvent envisagé, tout au moins au début, est une véritable réaction qui se produit au niveau des OH des minéraux argileux. L'ion phosphorique se substitue sur le complexe à un autre anion. La kaolinite réagit avec l'acide phosphorique et il y a réaction entre les ions phosphoriques et les hydroxydes.

KELLEY et MIDGLEY, 1943.



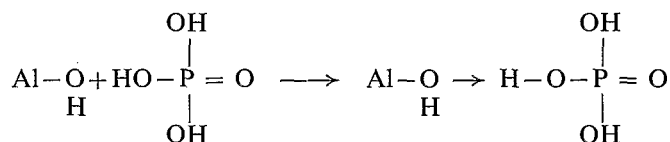
Ce type de réaction revient à remplacer les oxhydroyles de bordure des minéraux argileux par des ions phosphoriques ; il y aurait un véritable échange anionique. L'addition de fluorure au sol se traduit par le déplacement de

HENDRICKS, 1954.

l'anion phosphorique. On a envisagé également une substitution isomorphe de tétraèdres de silice par d'autres ions phosphoriques. Ces hypothèses ne paraissent plus retenues. On a envisagé également que la liaison entre les anions phosphoriques et les minéraux argileux puissent se faire par l'intermédiaire de véritables ponts calcium. Les travaux récents de WILD ou de WEY semblent exclure cette possibilité.

Au lieu d'une réaction chimique, il y aurait addition de molécules d'acide phosphorique par l'intermédiaire de ponts hydrogène.

JACOBS, 1968.



WEY, 1953, 1955.

Un autre mode de fixation envisage des liaisons entre l'acide phosphorique et le minéral argileux par l'intermédiaire des aluminium. Cette fixation au travers des aluminium a été démontrée par WEY pour la montmorillonite. A bas pH, l'adsorption est faible. La fixation maximum a lieu vers pH 5. A mesure que le pH s'élève, il y a fixation plus marquée avec l'argile calcique qu'avec l'argile sodique. A partir de pH 7, il y a précipitation d'un phosphate calcique. Pour WEY, l'acide phosphorique se fixe directement par les aluminium sans intermédiaire de calcium ou d'un autre ion. En effet, a) la boehmite fixe énergiquement l'acide phosphorique; b) en présence de fluorure de sodium, l'adsorption du phosphate est supprimée; si on met en présence du fluorure et du phosphate, c'est le fluorure qui se fixe, car le complexe Al-F est plus stable que Al-PO₄H₂; c) l'addition d'aluminon, ou d'un autre complexant de l'aluminium, empêche la fixation de l'ion phosphorique; d) le remplacement de la montmorillonite par une hectorite dans laquelle du magnésium prend la place de l'aluminium dans les sites octaédriques se traduit par l'absence de fixation de l'ion phosphorique. La fixation de l'acide phosphorique sur la kaolinite a été étudiée par MULJADI *et al.* qui concluent également qu'il y a fixation au niveau de l'aluminium des réseaux.

LEAVER et RUSSELL, 1957.

MULJADI, POSNER et QUIRK, 1966.
PERKINS et KING, 1944.WEBBER et CLARK, 1969.
WEY, 1955.

L'observation aux rayons X de minéraux expansibles, traités par l'acide phosphorique, fournit des résultats variables. Les uns observent une expansion de l'espace réticulaire avec même formation d'un interstratifié, d'autres n'observent aucune variation des raies 001.

LOW et BLACK, 1950.

PERKINS, 1948.
PERKINS, DROSDF et BHANGOO, 1957.
LOW et BLACK, 1947, 1950.

Plusieurs chercheurs pensent qu'il y a non seulement fixation sur les aluminium de bordure des cristaux, mais que la réaction va beaucoup plus loin et que le minéral argileux peut être complètement détruit. Ce phénomène est appelé par LOW et BLACK, la « phosphatolyse ». Tout d'abord, on a observé qu'un broyage intense, au broyeur à boulets ou au mortier d'agate, se traduit par une augmentation importante de la fixation d'acide phosphorique. Il est difficile de dire qu'une telle action intense s'effectue dans les sols. Il est possible que le minéral argileux soit rompu et que l'acide phosphorique puisse réagir plus facilement avec l'alumine. LOW et BLACK ont observé que l'attaque du minéral argileux s'effectue en deux temps au cours desquels la silice est déplacée et le phosphate d'alumine précipité. Si on dresse les courbes silice extraite/phosphore fixé et alumine extraite/phosphore extrait, on observe deux branches : la première correspond à l'extraction de silice, la seconde à la précipitation d'alumine. L'opération se traduit non par la fixation de phosphate à la surface de l'argile mais par sa destruction et la précipitation de phosphate

HASEMAN, BROWN et WHITT, 1950.

KITTRICK et JACKSON, 1954, 1955, 1956.
WADA, 1959.

KITTRICK et JACKSON, 1955a, b.

HEMWALL, 1957.

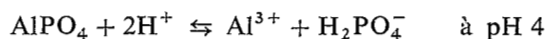
KITTRICK et JACKSON, 1956.

YOSHINAGA et YAMAGUCHI, 1970.
WADA, 1959.

d'aluminium. D'autres auteurs ont également observé cette réaction en deux temps. Mais, ils attribuent la réaction rapide aux aluminium superficiels tandis que la réaction lente résulterait de la pénétration du réactif dans le réseau du minéral argileux. La réaction est importante si la température est élevée, le phosphate abondant et le pH bas. Les minéraux suivants présentent un ordre de réaction décroissant : gibbsite, illite, kaolinite, montmorillonite. Les produits de la réaction sont souvent difficiles à voir. KITTRICK et JACKSON se sont servis du microscope électronique, WADA du microscope optique.

Cette attaque de la kaolinite a pu être mise en évidence en observant l'effet de l'acide phosphorique au bout de quelques jours. En présence de potassium, on aboutit à des cristaux en forme de bâtonnets dont la composition et la structure sont celles de la minyulite. En milieu sodique, le produit obtenu se présente en grosses plaques hexagonales dont la formule et la structure sont celles d'une taranakite. Ces observations suggèrent qu'il y a d'abord dissolution de la kaolinite, puis précipitation de phosphates.

La formation des phosphates dans le sol subit les effets du principe de l'ion commun qui veut que, lorsqu'il y a deux sels d'un même cation, il y ait diminution de la solubilité (un excès de chlorure de calcium diminue la solubilité du gypse, un excès de chlorure de baryum diminue la solubilité du sulfate de baryum). Dans les sols, on a constaté que des phosphates de calcium, aluminium ou fer sont moins solubles que dans l'eau pure. Ceci provient du fait que le sol fournit des ions métalliques ; l'addition de kaolinite à du phosphate d'alumine réduit la solubilité de ce dernier. De même, les phosphates d'alumine obéissent à la loi d'action de masse.



$$\text{d'où l'on tire} \quad K = \frac{[\text{Al}^{3+}] [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\text{et} \quad \text{pK} = \text{pAl}^{3+} + \text{pH}_2\text{PO}_4^- + 2\text{pOH}^-$$

Les mesures effectuées par HEWALL fournissent une valeur de pK comprise entre 29,5 et 30,0 qui est très proche de celle de la variscite. L'application à la réaction de l'acide phosphorique sur la kaolinite permet de penser que l'opération se fait en deux temps : un premier, rapide, correspond à l'enlèvement des aluminium des sites d'échange, le second, plus lent, correspond à l'attaque du réseau lui-même.

De cet ensemble de résultats parfois un peu contradictoires, on peut tirer les enseignements suivants.

L'ion phosphorique ajouté au sol réagit rapidement avec les hydroxydes d'aluminium (et de fer) pour former des phosphates insolubles qui se fixent sur les hydroxydes. Il réagit également avec les minéraux argileux et, semble-t-il, en plusieurs temps : d'abord fixation simple à la surface des cristallites par ponts hydrogène, puis fixation plus solide au niveau des aluminium des réseaux, enfin dissolution plus ou moins complète des réseaux avec apparition de divers phosphates (variscite, taranakites, etc.).

Les allophanes, à l'instar des minéraux argileux usuels des sols, subissent l'attaque des phosphates. Il est bien connu que la fixation des engrais phosphatés sur les allophanes se traduit par une rétention énergétique. Cette action, comme l'a montré WADA, peut s'achever par l'apparition de phosphates

de type taranakite, mis en évidence par observation au microscope optique et par diffraction des rayons X.

CLOOS *et al.*, 1968.

Des essais au laboratoire, sur des produits synthétiques analogues aux allophanes, ont montré que ce sont des $AlOH$ fortement chargés qui réagissent les premiers avec les anions phosphoriques. Après la formation d'une première couche monomoléculaire, l'ion phosphorique peut se fixer sur des composés moins chargés. Les composés ayant un rapport $Al/Al+Si$ bas, riches en silice, correspondent à une faible adsorption des phosphates. L'aluminium est présent sous forme de $Al(OH)_2^+$ et de complexes hydroxyalumineux petits et relativement solubles. Le phosphore est alors facilement assimilable. Par contre, les particules ayant un rapport $Al/Al+Si$ moyen ou élevé (teneurs en silice faible et à rapport Al cation/ Al anion élevé) sont couvertes de fortes quantités de complexes hydroxyaluminiques peu solubles. Le phosphore est fortement adsorbé et très facilement assimilable.

YUAN, ROBERTSON et NELLER, 1960.

Des sols sableux acides, additionnés de phosphate monopotassique, accumulent surtout des phosphates d'aluminium et de fer (80 %). Plus on augmente la dose de phosphates, plus on augmente le phosphate d'aluminium par rapport à celui de fer. Mais le séchage augmente au contraire la proportion de phosphate ferrique.

ROBERTSON, THOMPSON et HUTTON, 1965.

Des sols latéritiques traités par du superphosphate fournissent du phosphate d'aluminium et de fer au bout de deux ans. Le phosphate brut est transformé beaucoup plus lentement. Dans une bauxite brune de la Jamaïque, le phosphore ajouté se lie à l'aluminium et au calcium ; dans une bauxite rouge, le phosphore se lie au fer, abondant, et n'est pas assimilable.

AHMAD, JONES et BEAVERS, 1966.

Il semble donc qu'il y ait une convergence d'observations qui indiquent le rôle majeur de l'aluminium dans la fixation immédiate du phosphore dans les sols acides riches en hydroxydes. Cependant, divers auteurs pensent que les phosphates d'alumine sont solubilisés dans les sols. Les taranakites finissent par s'hydrolyser et donner du phosphate d'alumine amorphe. La présence de fer est sans effet immédiat. Ce n'est qu'à la longue que la transformation en phosphate ferrique « définitivement » insoluble a lieu.

4.4.5. Influence de l'aluminium sur le comportement des phosphates dans divers sols

FRIED et DEAN, 1955.

Dans un très grand nombre de sols, l'aluminium paraît jouer un rôle primordial dans la fixation du phosphore.

SAINI et McLEAN, 1965.

Dans une région tempérée comme le New Brunswick, une étude de la capacité de rétention du phosphore porte sur 24 sols et les valeurs obtenues varient entre 7,1 et 59,6 mmoles/100 g. C'est à l'aluminium qu'est attribué le rôle prédominant, bien supérieur à celui de la matière organique. Il n'y a pas de relation apparente avec l'argile et le fer.

BROMFIELD, 1965.

En Australie, on fixe du phosphore sur le sol, avant et après les traitements destinés à enlever l'aluminium et le fer. On constate que dans la plupart des cas, l'adsorption des phosphates est due à l'aluminium soluble dans les acides, alors que le fer joue un rôle mineur.

4.4.6. Moyens de lutte contre la rétrogradation de l'acide phosphorique

Les ions phosphoriques ajoutés au sol se combinent rapidement aux hydroxydes de fer et d'alumine particulièrement peu solubles et deviennent

difficilement assimilables par les végétaux. Si certaines formes de phosphates d'aluminium sont encore accessibles, les phosphates cristallisés d'aluminium et surtout de fer sont difficilement récupérables par les végétaux ; le véritable remède apparaît donc d'empêcher le phosphore d'atteindre ces formes insolubles avant l'assimilation par la plante.

DATTA *et al.*, 1963.

Le premier moyen que l'on connaisse est de remonter le pH du sol en y ajoutant du carbonate ou du silicate de calcium. Dès que le pH atteint 5,5, l'aluminium extractible est réduit de moitié et le phosphore en solution augmente progressivement. Toutefois, si le fer et l'aluminium sont cristallisés ou cryptocristallisés, le chaulage est sans grand effet, tandis que si les sesquioxides sont amorphes, l'effet est certain.

MONTHIEITH et SHERMAN, 1962.

Le second moyen que l'on connaisse est de complexer ou de chelater les métaux au moment de l'addition des phosphates. L'addition de substances organiques telles que acides citrique, tartrique, salicylique, etc., est de nature à retarder l'insolubilisation des phosphates. Mais il est difficile d'utiliser ces substances sur le terrain. Par contre, l'humus par la multiplicité de ses fonctions est certainement de nature à jouer le rôle de chelatant. Le mélange matière organique + phosphates est plus efficace que si l'on ajoute chacun d'eux séparément.

SWENSON, COLE et SIELING, 1949.
LARSEN *et al.*, 1959.

CHAMINADE, 1944.

CHAMINADE a montré l'existence dans les sols de complexes phospho-humiques dans lesquels l'acide phosphorique était adsorbé sur les colloïdes humiques. L'enrichissement en humus retarde le passage de l'acide phosphorique sous des formes inassimilables par les végétaux.

CHAMINADE, SEGALEN et VISTELLE, 1947.

4.4.7. Extraction du phosphore lié à l'aluminium

Les déterminations du phosphore assimilable par les végétaux ont été longtemps liées à l'extraction du phosphore du sol par des réactifs faiblement acides comme l'acide citrique, ou l'acide sulfurique dilué. On partait de l'idée qu'autour des racines des végétaux existait une zone acide due aux sécrétions ; c'est cette acidité qu'il s'agissait de reproduire.

CHAI MOO CHO et CALDWELL, 1959.

Puis, on s'est aperçu qu'il existait dans le sol diverses formes de phosphates et que chacune d'elles avait un intérêt différent pour les plantes. On a distingué ainsi des phosphates alcalins se dissolvant facilement dans l'eau, des phosphates adsorbés sur les constituants du sol, des phosphates peu solubles de fer, d'aluminium surtout dans les sols acides, de calcium dans les sols neutres ou alcalins, du phosphore lié à la matière organique.

Différentes voies ont été suivies pour aboutir à des séparations des formes diverses du phosphore.

BHANGOO et SMITH, 1957.

On s'est adressé à des solutions acides ou alcalines en alternant des attaques à l'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué ou concentré avec la soude chaude ou froide (1). BHANGOO et SMITH proposent de séparer les formes de phosphates de la manière suivante : ils traitent un échantillon successivement par :

HCl 0,1 N	30 mn	formes solubles à l'acide
NaOH 0,2 N froid	30 mn	formes adsorbées (Fe et Al)
NaOH 0,2 N ébullition	30 mn	phosphates de fer et aluminium
HCl conc. 70° puis	}	formes organiques
NaOH 0,5 N		

(1) GHANI, 1943 ; CHIRIKOVA et VOLKOVA, 1945 ; WILLIAMS, 1950 ; PATEL et MEHTA, 1961 ; GHANI et ALEEM, 1943.

Le phosphore total s'obtient en fondant l'échantillon dans un creuset de porcelaine, avec 6 g de nitrate de magnésium, puis en dissolvant le résidu dans l'acide nitrique.

DICKMAN et BRAY, 1941.

La recherche d'un réactif neutre, très efficace et sélectif pour enlever le phosphate adsorbé sans toucher aux autres formes, a conduit DICKMAN et BRAY à préconiser l'emploi de l'ion fluorure. Il est relativement petit, très fortement électronégatif, son sel d'aluminium est insoluble, il réagit avec les argiles en libérant des ions OH^- .

La fixation de phosphate sur une kaolinite saturée par de l'ammonium, puis traitée par une solution de fluorure d'ammonium 0,1 N, donne de très bons résultats au bout d'une minute. Une diminution du phosphore extrait est observée lorsqu'il y a séchage de l'échantillon, saturation par le calcium, un temps de séchage plus long ; une augmentation est observée lorsqu'on s'adresse à une kaolinite plus fine.

BRAY et KURTZ, 1945.
CHANG et JACKSON, 1957.

BRAY et KURTZ utilisent alors le fluorure pour l'extraction et le dosage de l'acide phosphorique. Puis CHANG et JACKSON utilisent ce réactif pour séparer les phosphates de fer et d'aluminium. Le fluorure d'ammonium demi-normal extrait le phosphate d'aluminium tandis que le phosphate de fer est extrait par la soude demi-normale. Le phosphore lié au calcium est enlevé en dernier lieu par une solution demi-normale d'acide sulfurique. Cette technique est maintenant entrée dans la pratique courante des laboratoires des sols. Sa validité a été récemment testée et une corrélation très significative entre l'aluminium et le phosphore extrait au fluorure d'ammonium a été mise en évidence.

DABIN, 1963, 1965, 1966.

TANDON, 1970.

4.5. AUTRES EFFETS DE L'ALUMINIUM SUR LES SOLS

4.5.1. Influence de l'aluminium sur la capacité d'échange et la surface spécifique

L'introduction d'aluminium entre les feuillets de vermiculite ou de montmorillonite s'accompagne d'un abaissement de la capacité d'échange. Cet aluminium sous forme d'hydroxypolymères n'est pas échangeable et n'est pas déplacé par une solution saline. Un exemple donné par RICH indique que la capacité d'échange passe en 4 jours de 134 mé à 15 mé et en 8 jours à 1 mé. Cet aluminium constitue une couche plus ou moins continue et amorce une véritable chloritisation. Inversement, les sols traités par une base ou un sel tamponné voient une augmentation des sites d'échange et de la capacité d'échange, si l'aluminium est converti sous forme d'hydroxyde.

RICH, 1960.
CLARK, 1964.

SAWHNEY, 1960a.

CLARK, 1963.

La capacité d'échange des sols acides est en relation étroite avec les formes d'aluminium déterminées par divers réactifs d'extraction. Dans les sols acides, une petite partie de l'acidité totale est déplaçable par le chlorure de potassium normal. C'est « l'acidité d'échange » E. Si on lessive le sol ainsi traité, par le réactif de MEHLICH (chlorure de baryum tamponné à la triéthanolamine à pH 8,1) on obtient en plus une acidité dépendante du pH ou P. L'acidité totale obtenue par traitement direct du sol par le réactif de MEHLICH est telle que $T = E + P$. Au cours de la synthèse de bentonite-Al, il a été observé également que la somme T est sensiblement égale à celle de l'argile et que la proportion des deux formes d'acidité dépend de la quantité d'hydroxydes d'aluminium présents et de leur répartition à la surface des argiles.

PRATT, 1961.
MEHLICH, 1948.

COLEMAN, THOMAS, LEROUX et
BREDELL, 1964.

De VILLIERS et JACKSON, 1967a, b.

Les sols « red yellow podzolic » du Natal, qui contiennent des minéraux 2/1, avec de l'aluminium interfoliaire, présentent une capacité d'échange variant avec le pH. Cette propriété est attribuée à l'aluminium.

BARNISHEL, 1969.

L'aluminium interfoliaire provoque, en même temps que des changements de la capacité d'échange, des variations de la surface spécifique. Il y a une relation linéaire entre la capacité d'échange et la surface spécifique. L'introduction d'aluminium entraîne un abaissement de la surface spécifique et de la capacité d'échange. L'azote utilisé pour les mesures de surface ne peut pas pénétrer dans les espaces interfoliaires de la vermiculite ou de la montmorillonite traitées par des hydroxydes d'aluminium.

4.5.2. Aluminium et matière organique

Un certain nombre de plantes accumulent de l'aluminium dans leurs tissus. Les déterminations qui ont été faites dans différents laboratoires à ce sujet indiquent que diverses espèces présentent des teneurs particulièrement élevées.

AHMAD, 1960.

Cet aluminium, accumulé dans les matières organiques, peut atteindre des niveaux tels qu'il devient toxique pour la végétation cultivée. En Guyane, la « pégasse » est un sol riche en matière organique où la teneur en aluminium peut atteindre 14 000 ppm. Elle est alors toxique pour les végétaux cultivés.

LEFÈVRE-DROUET, 1967.

A l'intérieur de la matière organique, l'aluminium doit être complexé, en particulier par les acides humiques et fulviques.

MUTTAKAR, 1965.

MUTTAKAR et PRITCHETT, 1966.

D'un autre côté, la décomposition de la matière organique est inhibée dans les sols tropicaux aux pH inférieurs à 4,5, si les teneurs en aluminium sont élevées. Pour des pH supérieurs à cette valeur, l'aluminium a peu d'influence sur la matière organique.

Le ralentissement de la décomposition de la matière organique s'accompagne d'une diminution du dégagement de gaz carbonique. Cette diminution est attribuée à l'aluminium qui provoque l'abaissement du pH. En effet, si on ajoute un acide, il n'y a pas de réduction de gaz carbonique.

4.5.3. Fixation de sulfates

CHAO, HARWARD et FANG, 1964.
MEHLICH, 1964.

La fixation de sulfates est augmentée lorsqu'on provoque au préalable la fixation d'aluminium sur le sol. La courbe de fixation montre une augmentation régulière de pH 7 à pH 4,5 et une stabilisation ensuite jusqu'à pH 2 (fig. 23).

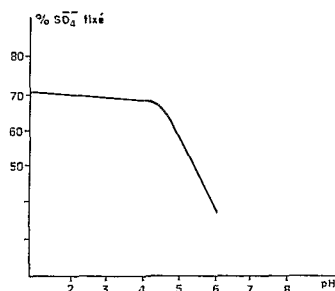


FIG. 23. — Fixation de sulfate sur un sol, préalablement aluminisé, en fonction du pH.

4.5.4. Fixation du Bore

HATCHER *et al.*, 1967.

L'acide borique ajouté au sol est d'autant plus énergiquement retenu qu'il y a plus d'alumine précipitée. En particulier, au cours du chaulage, l'aluminium échangeable est transformé en hydroxyde et contribue à la carence du sol en bore. La surface sur laquelle sont étalées les hydroxyl-Al a également une importance sur la fixation du bore.

4.6. CONCLUSIONS

L'aluminium du sol peut être tenu pour responsable d'un certain nombre de propriétés du sol qui influent, à travers lui, sur le développement des végétaux.

Alors que pendant longtemps on a cru que l'acidité d'un sol était due aux seuls ions hydrogène, des preuves se sont accumulées pour montrer que, dans les sols, l'aluminium intervenait fortement dans l'acidité. Cet aluminium se trouve sous forme d'ions hydrates facilement déplaçable mais aussi sous forme hydroxylée. La préparation de produits synthétiques avec de l'aluminium échangeable a permis de comprendre la configuration des courbes de titration des argiles.

Cet aluminium facilement extractible, abondant dans les sols acides présente une toxicité marquée pour les végétaux. Un certain nombre de plantes cultivées comme le sorgho, le maïs, le trèfle, la luzerne, sont très sensibles à l'aluminium, alors que d'autres comme le riz le sont moins, ou le thier pas du tout. L'aluminium contrarie le développement des racines, puis de la plante entière. Le blocage de l'acide phosphorique rendu inassimilable par l'aluminium serait responsable des accidents constatés. Mais il est très probable que d'autres effets moins faciles à mettre en évidence doivent intervenir. L'addition au sol de chaux ou de phosphates de calcium constitue un excellent moyen de lutte contre la toxicité aluminique. Le relèvement du pH qui a lieu en même temps ne saurait être tenu comme responsable des améliorations observées. De même, les plantes dites calcicoles sont en réalité des plantes qui souffrent de toxicité aluminique dans les sols acides.

L'aluminium intervient également dans le comportement de l'acide phosphorique dans les sols. Cet acide réagit avec l'aluminium échangeable, avec celui des hydroxydes et des minéraux argileux. Il contribue tout d'abord à l'adsorption des phosphates à la surface des particules diverses. A la longue, une transformation plus profonde a lieu et des phosphates d'aluminium (et de fer) apparaissent qui sont rapidement quasi-inutiles pour les plantes. Mais, alors que le calcium pouvait, dans le cas précédent de toxicité, améliorer la situation, on doit dans le cas présent faire appel aux substances humiques pour conserver aux phosphates leur assimilabilité.

Extraction, séparation et dosage de l'aluminium du sol

5.1. INTRODUCTION

L'extraction puis la séparation, suivie du dosage de l'aluminium apparaissent comme une suite continue d'opérations particulièrement importantes en pédologie. Cependant ces opérations sont très distinctes et n'ont pas la même importance.

En effet, par la première, on s'efforce d'isoler un ou plusieurs types de constituants alumineux ou d'extraire l'aluminium d'une combinaison particulière dans laquelle il se trouve engagé. Le type de réactif qui sera utilisé est conditionné étroitement par le but recherché ; il n'est nullement laissé à l'appréciation de l'analyste qui sera astreint à suivre un protocole bien déterminé. Puis, il faudra « sortir » l'aluminium du milieu complexe dans lequel il se trouve.

Mais, séparation et dosage offrent à l'analyste un degré de liberté beaucoup plus grand. L'aluminium est généralement passé en solution sous une forme connue. On pourra alors faire appel à toutes les ressources de la chimie analytique, l'objectif majeur étant alors d'obtenir le résultat par les voies les plus rapides et avec la précision la plus élevée.

Ce chapitre comprendra donc tout naturellement trois parties, la première consacrée à l'extraction de l'aluminium du sol, la seconde à la séparation de l'aluminium des autres éléments extraits en même temps, la troisième à son dosage. Cependant, avant d'examiner le principe des techniques utilisées, il n'est pas inutile de rappeler quelles sont les formes sous lesquelles cet élément est présent dans les sols, puisque ce sont elles qui conditionnent les réactifs auxquels il sera fait appel pour l'extraire.

Tout d'abord, l'aluminium peut être présent dans des minéraux primaires, constitutifs des roches. Les uns, comme le corindon ou les silicates du métamorphisme par exemple, sont très difficilement attaquables par les agents de l'altération et se retrouvent intacts dans les sols alors que la plupart des autres constituants sont complètement modifiés. D'autres composés alumineux peuvent être présents sous forme de feldspaths, pyroxènes, amphiboles, etc., généralement altérables ; leur présence dans un sol indique que celui-ci est jeune et que l'altération est en cours depuis relativement peu de temps.

L'altération aboutit à la formation de minéraux argileux de constitution minéralogique très variable, ou bien à des hydroxydes cristallisés. Il peut exister également des silicates ou des hydroxydes amorphes. L'aluminium peut être situé entre les feuillets des minéraux argileux à trois couches ; il peut être inclus dans une grosse molécule organique, etc. Généralement, on cherche le réactif qui est susceptible de solubiliser seulement une des catégories de constituants énumérés ci-dessous. Mais un tel réactif n'existe sans doute pas. Un produit suffisamment énergétique pour faire passer en solution l'aluminium des feldspaths sera certainement efficace sur les formes d'aluminium plus solubles. Ainsi, il peut sembler à première vue que la séparation par un ou plusieurs réactifs est théoriquement impossible. Mais l'ingéniosité des chimistes du sol est, dans ce domaine, sans bornes. Un nombre considérable de réactifs et de techniques a été préconisé. Elles ont servi à isoler des « tranches » variées qui ont reçu des noms divers :

— aluminium « total », lorsqu'on suppose que tout l'élément est passé en solution,

— aluminium « libre » pour toutes les formes non combinées à la silice ; en fait, on vise uniquement les hydroxydes,

— aluminium « amorphe » ; il s'agit de l'aluminium inclus dans des combinaisons silicatées ou hydroxylées qui ne sont pas cristallisées,

— aluminium « extractible », cette expression concerne l'aluminium que l'on peut extraire par un réactif quelconque, mais généralement peu énergétique. On a vu au cours du chapitre I que cette expression était préférable à celle d'aluminium « mobile ». Le fait qu'il soit extractible par un réactif n'implique pas que l'aluminium est mobile,

— aluminium « échangeable », cet adjectif s'applique à la fraction de l'aluminium qui passe en solution lorsqu'on traite un sol avec les réactifs généralement utilisés pour déterminer les éléments échangeables (tels que les sels neutres).

L'on examinera successivement les techniques qui ont été utilisées pour extraire l'aluminium sous les formes dites totales, libres, extractibles, échangeables.

5.2. EXTRACTION DE L'ALUMINIUM

5.2.1. L'aluminium total

La minéralisation est effectuée, soit par des acides forts concentrés agissant seuls ou en mélange à leur température d'ébullition, soit d'une façon plus générale par fusion alcaline. On doit toujours opérer sur des échantillons très finement broyés pour permettre une minéralisation régulière (tamis normes AFNOR 21 à 17, diamètre des particules de 0,1 à 0,04 mm environ).

Les réactifs utilisés ne permettent pas toujours de minéraliser la totalité de l'échantillon, et certains minéraux primaires sont incomplètement attaqués. On s'adresse généralement à des mélanges d'acides :

— acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique concentrés ;

SEGALEN, 1954.
OLLAT, PELLOUX, 1957.
CLAISSE, 1968.

EVANS, 1967.
KLASSOVA, 1967.
SIMONI, 1967.

BERNAS, 1968.
BIBENT, BUFFERNE, 1970.

— le mélange d'acides sulfurique et fluorhydrique a été préconisé par de très nombreux auteurs (1). Divers minéraux comme le corindon, les spinelles, la tourmaline demeurent alors incomplètement attaqués ;

— l'acide perchlorique, soit seul, soit en mélange avec d'autres acides est également souvent préconisé : acide fluorhydrique, ou encore acides chlorhydrique et fluorhydrique, l'acide sulfurique ;

— d'autres acides ont été utilisés comme l'acide fluorhydrique pour attaquer silicates, bauxites et feldspaths ; l'acide chlorhydrique bouillant est utilisé pour minéraliser les latérites nickelifères.

Toutes ces techniques sont excellentes pour faire passer en solution les formes libres. Mais, il n'est pas possible de dire que tout l'aluminium est entièrement dissous. Aussi s'adresse-t-on à la fusion. La fusion est menée, selon le fondant et la température utilisée, en creuset de nickel, de graphite ou de platine. La nature des minéraux présents, la division de la poudre, la température et le temps de fusion, le rapport fondant/échantillon jouent un rôle important pour la désagrégation finale des substances analysées.

Après fusion, l'échantillon est repris en milieu acide ou basique, ou broyé en présence de graphite pour former des pastilles directement utilisables pour le dosage par voie physique. On a utilisé pour les sols, les minéraux et les roches de nombreux mélanges. Certains réactifs, comme la soude, présentent l'inconvénient de grimper le long des parois des creusets.

On peut noter principalement (2) :

— les fusions avec les hydroxydes alcalins soude ou potasse vers 500 °C avec ou sans oxydants (nitrates alcalins) ;

— les fusions moins énergiques avec les carbonates alcalins (carbonate de sodium, carbonate double de sodium et potassium), avec addition éventuellement, soit d'oxydes réfractaires pour élever le point de fusion (oxydes de magnésium ou de zinc), soit encore des sels oxydants ;

— les fusions très complètes avec les composés du bore à haute température : acide borique, oxyde borique, méta et tétraborate de sodium ou de lithium entrent dans de nombreux mélanges avec les carbonates de sodium, potassium et lithium et éventuellement les fluorures ;

— les fusions oxydantes avec le peroxyde de sodium vers 400 °C ;

— les fusions avec les pyrosulfates alcalins à basse température (300 °C).

Une minéralisation acide, une fusion sont longues à effectuer. Aussi a-t-on tenté d'injecter directement dans les brûleurs de spectrophotomètres, au moyen d'un jet d'air entraîneur, une poudre fine de sol et de fondant et d'effectuer directement le dosage de l'aluminium, ou de réaliser le dosage par fluorescence X sans pastillage. La précision que l'on peut attendre de ces méthodes n'est, actuellement, pas très élevée en raison, d'une part de l'hétérogénéité relative de l'échantillon même broyé finement, et d'autre part d'une importante perte de sensibilité, une partie seulement de l'aluminium présent étant ionisé de façon convenable.

(1) VAN LOON, 1968 ; FERNASERI *et al.*, 1966 ; KALININA *et al.*, 1966 ; ARTEMEVA, 1967 ; BLANCHET, MALAPRADE, 1967.

(2) VOINOVITCH *et al.*, 1960 ; DOLABERIDZE *et al.*, 1964 ; BISRUPOVSKY, 1965 ; ALEXIADIS et JACKSON, 1966 ; VERIGINA, 1966 ; BENSCH *et al.*, 1967 ; BLANCHET *et al.*, 1967 ; CHESNOKOV, 1963 ; KONSTANTINOV *et al.*, 1967 ; NICOLAS *et al.*, 1967 ; PCHELINTSEV, 1967 ; ROELANDTS *et al.*, 1968 ; NORRISH *et al.*, 1969 ; MEDLIN, 1969 ; OMANG, 1969 ; PRUDEN et KING, 1969 ; VAN LOON *et al.*, 1969 ; VILIGALLIS *et al.*, 1969 ; YULE *et al.*, 1969 ; BOAR *et al.*, 1970 ; BOGDANOVA, 1970.

CESCAS *et al.*, 1968.
BRAMMAN et YATES, 1969.

RUCKLIDGE *et al.*, 1970.
DELVIGNE et MARTIN, 1970.

Parmi les techniques récentes dont l'extension est rapide et les développements prometteurs, il faut signaler le recours aux sondes électroniques, comme celles de Castaing, qui permettent l'exploration qualitative et même quantitative de micro-échantillons avec quantification des données par comparaison des intensités des radiations X caractéristiques avec celles d'échantillons de composition connue. La précision en valeur absolue est encore limitée par les corrections de matrice.

Ces diverses techniques permettent d'aboutir à une estimation de l'aluminium contenu dans tous les minéraux. Seules les fusions permettent d'obtenir la totalité des minéraux présents. La plupart des réactifs acides conviennent à la dissolution des minéraux argileux et des hydroxydes ; ils ne dissolvent que très inégalement les minéraux primaires.

5.2.2. L'alumine libre

BORNEMISZA et IGUE, 1967.
GORBUNOV *et al.*, 1961.

Les produits alumineux libres du sol sont des hydroxydes présents sous forme cristallisée ou amorphe. Les premières formes sont justifiables des techniques cristallographiques (diffraction des rayons X) thermiques (analyse thermo-pondérale, ou thermique différentielle) qui permettent de les identifier avec certitude. Mais pendant longtemps, on a disposé de techniques chimiques indirectes ou directes pour reconnaître leur présence dans les sols et les estimer.

Dans les sols des régions tropicales humides et équatoriales, les minéraux de la famille de la kaolinite sont, le plus souvent, les seuls minéraux argileux présents. Lorsqu'il n'y a pas d'hydroxyde d'aluminium, le rapport silice/alumine est très proche de 2,0. Une augmentation de l'alumine se traduit par une diminution de ce rapport indiquant la présence d'alumine libre. A. LACROIX, HARRISON et bien d'autres, n'ont disposé au début de ce siècle que de la seule analyse chimique pour déterminer si l'alumine libre était présente ou non. La teneur en eau de l'échantillon aidait également à caractériser cette alumine. Après avoir attribué à la kaolinite la quantité d'eau qui lui revenait, l'excédent était attribué au fer et à l'aluminium. Cette méthode a permis d'obtenir la composition approchée de beaucoup de sols. Elle est beaucoup moins sûre lorsqu'il y a plusieurs minéraux argileux présents simultanément.

Au lieu de faire appel à une analyse complète fort longue, on peut essayer de déterminer directement l'alumine libre en faisant intervenir un réactif sélectif susceptible de dissoudre seulement l'alumine. En raison des propriétés amphotériques de l'hydroxyde, on a pensé à la soude et à la potasse. Diluées et chaudes, elles attaquent surtout les produits amorphes, très peu les produits cristallisés. La gibbsite est dissoute par la soude 1,25 N à 80° agissant pendant 20 mn. Le quartz, les feldspaths, les minéraux argileux 2/1 sont très faiblement attaqués par la soude diluée. Les auteurs russes utilisent volontiers, pour extraire de l'alumine amorphe ou cristallisée des sols, la potasse à 5 %.

Mais les bases concentrées, au-dessus de 6 N, et chaudes, attaquent profondément les réseaux des minéraux argileux. Tous les réactifs alcalins dissolvent également l'aluminium interfoliaire. Il ne semble pas que les réactifs alcalins aient été retenus pour l'extraction des produits alumineux libres, en raison des dégâts effectués aux autres constituants.

On a essayé de déterminer directement la présence d'hydroxydes d'aluminium dans les sols par une autre technique qui fait appel à la propriété des hydroxydes de fixer certains colorants pour faire des laques. Cette propriété fut appliquée aux sols par HARDY qui proposa une méthode consistant à traiter

LELONG, BLANCHET et
GOVINDARAJU, 1967.
KADER et AKHTYRTSVEV, 1969.

WEISER et PORTER, 1927.
WEISER, 1929.

HARDY, 1931.

un sol, avant et après chauffage, par une solution d'alizarine sulfonée. Malheureusement, cette méthode, si elle a une valeur qualitative certaine, ne peut, guère servir à évaluer la quantité d'alumine libre présente. La très large diffusion de la diffraction X a mis un terme, semble-t-il, aux recherches sur la détermination chimique de l'alumine libre et cristallisée.

GASTUCHE *et al.* ont extrait l'alumine à l'aide de l'acide oxalique à 2 %. Par la suite, ce même réactif a été utilisé par RONDELET.

CHABANNES et BARBIER ont proposé l'extraction de l'alumine « dite libre » par une solution neutre contenant du tartrate d'ammonium additionnée d'oxalate d'ammonium (destiné à précipiter le calcium). On n'a pas d'information sur la valeur de ce réactif dans la dissolution des hydroxydes d'aluminium des sols tropicaux.

L'extraction des produits amorphes a été effectuée par des techniques très variées. Une des plus anciennes est celle de TAMM mise au point primitivement pour extraire les oxydes de fer libre. Elle a été utilisée par LUNDBLAD, puis récemment par MC KEAGUE et DAY et bien d'autres, qui considèrent qu'on n'extrait ainsi que les produits amorphes. (Ces méthodes sont particulièrement utiles dans l'étude des podzols). Les réactifs à base de dithionite de sodium, dont une très grande variété est utilisée pour l'extraction des oxydes de fer, extraient également de l'aluminium : les formes amorphes et une partie des hydroxydes cristallisés et aussi des minéraux argileux. Par conséquent, ces réactifs manquent de spécificité.

S'appuyant sur les travaux de GASTUCHE *et al.*, HASHIMOTO et JACKSON, SEGALÉN a cherché à surmonter cette difficulté en mettant au point une méthode d'extraction cinétique où des traitements répétés d'acide chlorhydrique 8 N ou d'acide en alternance avec la soude 0,5 N permettent de déterminer graphiquement les produits amorphes en présence de produits cristallisés.

GASTUCHE *et al.*, 1957.

RONDELET, 1959.

CHABANNES et BARBIER, 1950.

TAMM, 1922.

LUNDBLAD, 1934.

MC KEAGUE et DAY, 1966.

SAUNDERS, 1959.

DUCHAUFOR et SOUCHIER, 1966.

HASHIMOTO et JACKSON, 1960.

SEGALÉN, 1968.

5.2.3. L'aluminium extractible

Sous cette dénomination sont groupées des formes d'aluminium qui ne sont pas toujours définies avec beaucoup de précision. Ces formes ont été extraites dans le but d'essayer de caractériser les sols et de comparer les sols entre eux.

Le nombre de réactifs utilisés est très important. Les réactifs neutres servent à la détermination de l'aluminium échangeable ; il en sera question plus loin (par. 5.2.4.). De nombreux réactifs acides ont été proposés : chlorure de potassium entre pH 3,0 et 5,0 ; chlorure de calcium entre pH 3,0 et 4,8 ; chlorure d'ammonium à divers pH ; acétate de baryum à pH 4,8 ; le citrate de sodium 0,3 M ; l'EDTA ; l'oxine.

L'acétate d'ammonium a été essayé à divers pH par de très nombreux auteurs (1). Il semble que la plupart d'entre eux estiment que les pH de 4,0 à 4,8 sont ceux qui donnent les résultats les plus intéressants. Une mention particulière doit être faite pour le réactif de Morgan (acétate de sodium - acide acétique tamponné à pH 4,8). Ce réactif utilisé encore actuellement pour l'extraction du potassium échangeable, extrait une certaine quantité d'aluminium qualifié d'actif.

CHAKRAVARTI *et al.*, 1961.

COULTER, 1966.

SCHOFIELD, 1950.

SKEEN et SUMMER, 1967a, b.

HUSSEIN, 1970.

MORGAN, 1941.

(1) McLEAN *et al.*, 1958, 1969 ; KRUPSKII *et al.*, 1961 ; PRATT et BAIR, 1961 ; BHUMBLA *et al.*, 1965 ; MESSING, 1965 ; MAKITIE, 1968 ; BARTLETT *et al.*, 1969 ; HUSSEIN, 1970 ; SEGALÉN et LEAL SILVA, 1969 ; LITTLE, 1964 ; AYRES *et al.*, 1965 ; YUAN et FISKELL, 1959 ; McLEAN, HEDDLESON et POST, 1959 ; PLUCKNETT et SHERMAN, 1963.

KELLERMAN et TSYURUPA, 1967.

YUAN et FISKELL, 1959.

Diverses solutions sulfuriques diluées ont été utilisées pour déterminer l'aluminium dit mobile (chap. 1). Divers réactifs alcalins tels que la soude, le fluorure de sodium, le pyrophosphate de sodium paraissent extraire plus d'aluminium que les sels neutres ou l'acétate tamponné.

Plusieurs solutions salines acides ou basiques ont été utilisées pour extraire l'aluminium interfoliaire. Elles sont très variées et ont été rassemblées dans le tableau suivant.

RÉACTIF	AUTEURS, DATE	
KOH+KCl	Brown	1953
Chauffage à 400 °C et ébullition avec NaOH	Dixon et Jackson	1959
FNH ₄	Rich et Obenshain	1955
	Rich	1966
FNa	Glenn	1960
FNH ₄ +ClNH ₄ +HCl	Rich et Cook	1963
	Rich	1966
Résine saturée de F	Huang et Jackson	1966
Acide acétique	Klages et White	1957
Acide citrique	Klages et White	1957
Citrate d'ammonium	Klages et White	1957
Citrate+dithionite de sodium	Tamura et Jackson	1956-57
Citrate de sodium	Tamura	1958
	Sawhney	1960

TABLEAU 8. — Réactifs utilisés pour extraire l'aluminium interfoliaire.

HUSSEIN, 1970.

AYRES *et al.*, 1965.

MCLEOD et JACKSON, 1967.

L'eau chaude ou froide a été utilisée pour extraire de l'aluminium des sols : on obtient, par lessivage prolongé à l'eau de l'aluminium provenant des minéraux argileux ou primaires. Ces méthodes sont surtout utilisées pour les études d'altération, en laboratoire, ou en cases lysimétriques.

LAVKULICK, 1967.

L'origine de cet aluminium doit être recherché dans les aluminosilicates amorphes, les minéraux argileux stratifiés par l'alumine, et non dans la gibbsite, qu'on peut considérer comme pratiquement insoluble.

5.2.4. L'aluminium échangeable

L'extraction et le dosage de l'aluminium échangeable ont fait l'objet de très nombreux travaux (1).

La plupart des auteurs utilisent une solution normale d'un sel neutre non tamponné. L'échange s'effectue donc à un pH proche de celui du sol. La solution la plus utilisée est le chlorure de potassium normal. Mais on a aussi utilisé le nitrate d'ammonium 0,2 N, le chlorure d'ammonium 0,2 N ou N, le chlorure de calcium 0,01 N, 0,2 N ou N, l'acétate de calcium N, le chlorure de sodium N ou 2 N.

(1) COLEMAN *et al.*, 1959 ; JACKSON, 1960 ; RAGLAND *et al.*, 1959 ; THOMAS, 1960 ; YUAN, 1959, 1960 ; LITTLE, 1964 ; MCLEAN *et al.*, 1964 ; LEFÈVRE-DROUET, 1966 ; FOSCOLOS, 1968 ; BLANARU, 1969 ; HUSSEIN, 1970 ; BRAUNER *et al.*, 1967 ; LIN et COLEMAN, 1960 ; CLARK, 1966 ; MAHILUM *et al.*, 1970 ; FRINCK et PEECH, 1962 *a et b* ; SKEEN et SUMMER, 1967 ; PRATT et BAIR, 1961 ; BLANCHET *et al.*, 1960 ; GILLY, 1958 ; KOZHUKHAROV et GUSHEV, 1965 ; SOKOLOV, 1960 ; HOYT et NYBORG, 1971.

SKEEN et SUMNER, 1965a, b, 1967.

Il est estimé qu'un volume suffisant de solution d'extraction appliqué en une fois convient pour déterminer l'aluminium échangeable. SKEEN et SUMNER, cependant, procèdent par extractions successives et dressent une courbe qui permet d'apprécier, à la manière de la technique utilisée par SEGALIN pour les produits amorphes, la quantité d'aluminium échangeable.

5.2.5. L'aluminium complexé

ALEXANDROVA, 1960.
McKEAGUE, 1967.
McKEAGUE *et al.*, 1971.

Il existe une fraction de l'aluminium des sols liée à des substances organiques ; celle de ces substances qui a été envisagée le plus souvent est d'ailleurs l'acide fulvique. Pour extraire cette forme d'aluminium, différentes techniques ont été préconisées. Le plus souvent, on s'adresse à un autre complexant ou à un mélange de complexants (à base de pyrophosphate de sodium). Ce dernier réactif a été préconisé pour caractériser les horizons spodiques.

PIONKE et CORREY, 1967.

Si l'on retranche l'aluminium extrait par l'acétate d'ammonium N à pH 4,8 de l'aluminium échangeable, on a une forme dite « acide non échangeable » qu'on peut mettre en corrélation significative avec la matière organique du sol et qui indique l'existence de complexes organiques de l'aluminium dans le sol.

5.3. SÉPARATION DE L'ALUMINIUM

BRADFORD *et al.*, 1965.

Chaque fois que cela est possible, on effectue le dosage directement sans séparation préalable, mais il s'avère parfois nécessaire de séparer l'aluminium, soit pour limiter les interférences, soit même, pour faciliter le dosage si les quantités d'ions interférants sont très élevées.

Les méthodes utilisées permettent d'effectuer de manière inégale des séparations partielles de certains éléments ou au contraire une isolation complète de l'aluminium en vue du dosage.

On peut opérer :

- par précipitation de l'aluminium ;
- par le maintien en solution de l'aluminium et précipitation des ions interférants ;
- par électrolyse ;
- par échange d'ions.

Ces méthodes générales sont décrites en détail dans les ouvrages spécialisés : CHARLOT, SANDELL, BLACK, etc.

5.3.1. Précipitation de l'aluminium

Les méthodes de ce type relèvent pour la plupart de la macrochimie et demandent des quantités d'aluminium relativement importantes. L'élimination des ions interférants est souvent incomplète par suite de leur rétention par le précipité, ce qui oblige souvent à effectuer une double précipitation.

— On opère facilement la séparation de l'aluminium des ions calcium et magnésium. A pH 7,0, vers 70 °C, en présence d'ammoniaque, les hydroxydes

d'aluminium, de fer, de titane, etc., précipitent, alors que le calcium et le magnésium restent en solution.

— En milieu benzoate d'ammonium à chaud à pH 4,0, on peut, en complexant le fer par l'acide thioglycolique, précipiter l'aluminium par l'ammoniaque.

— En milieu ammoniacal et eau oxygénée, en présence de divers complexants (cyanure, tartrate, EDTA), l'aluminium peut être précipité par la 8-hydroxyquinoléine à pH 9,0, tandis que le fer, le manganèse, le phosphore et le titane, notamment, restent en solution. L'oxinate d'aluminium ainsi formé peut être extrait ou redissous dans le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme.

5.3.2. Maintien en solution de l'aluminium

La séparation sommaire des ions interférants peut être effectuée en milieu alcalin à pH supérieur à 12. Dans ces conditions l'aluminium donne un aluminate soluble, alors que le fer, le manganèse, le titane restent précipités. Le phosphore et le magnésium sont aussi éliminés en partie à ce pH.

On pourra utiliser cette séparation pour éliminer d'importantes quantités de fer, par exemple, en prenant garde toutefois à la rétention dans le précipité de quantités non négligeables d'aluminium. Une double ou triple précipitation est parfois nécessaire.

— En milieu tartrique ou citrique ammoniacal, l'hydrogène sulfuré précipite le fer, le manganèse, le cobalt dont les complexes sont moins stables que celui de l'aluminium qui reste en solution.

— En milieu acide chlorhydrique 2 N ou acide sulfurique 3 N, on peut précipiter par le cupferron : fer, titane, cuivre, molybdène, etc. L'aluminium reste en solution sous forme de cupferronate.

On peut aussi entraîner les éléments interférants par le chloroforme ou l'o. dichlorobenzène et doser l'aluminium dans la solution aqueuse.

— La silice est insolubilisée par frittage en milieu acide fort et séparée sur filtre.

— L' α -nitroso- β -naphtol précipite le fer, le titane, le cobalt et de nombreux autres ions trouvés à l'état de trace dans les sols, alors que l'aluminium reste en solution.

5.3.3. Séparation par électrolyse

Cette méthode est assez longue mais précise. On opère avec une cathode de mercure en milieu acide sulfurique. La méthode permet une séparation fine de l'ordre de 100 μ g d'aluminium. Le fer, le cuivre, le cobalt, le chrome, le molybdène, une partie du manganèse notamment migrent à la cathode, alors que l'aluminium reste en solution avec les alcalins et les alcalino-terreux.

5.3.4. Séparation par échange d'ions

C'est une technique qui permet d'éliminer sélectivement, dans des conditions bien définies, la plupart des ions interférants. On peut opérer sur de

GADEAU, 1935.
TAYLOR-AUSTIN, 1938.
HASLAM, 1933.

HART, 1932.

petites fractions d'extraits de sols. La composition de la liqueur d'élution et son pH, la nature et la dimension des grains de la résine, la vitesse de passage et la température, les dimensions de la colonne (diamètre et longueur) influent fortement sur la qualité des résultats. Il est donc nécessaire de contrôler tous les paramètres de façon rigoureuse. D'une manière générale, on élimine préalablement la silice par insolubilisation en milieu acide.

5.3.4.1. Séparation sur résines cationiques

Cette méthode est peu utilisée. On peut opérer en milieu acide en présence d'EDTA. La solution est passée sur résine cationique. Le complexe EDTA-aluminium traverse la colonne sans être retenu, alors que les cations insuffisamment complexés sont fixés : calcium, magnésium, titane (IV), manganèse (III). Le fer se retrouve dans l'éluat.

— En milieu citrate, on peut séparer à pH 3,5 le calcium, le magnésium, le manganèse, le zinc, le cobalt, le nickel, le cuivre. L'aluminium et le fer restent dans l'éluat et doivent être séparés ensuite par une autre méthode.

— En présence d'eau oxygénée, le fer (III) et le titane (IV) donnent des complexes stables et ne sont pas retenus, alors que l'aluminium reste fixé sur résine cationique.

BABATCHEV, 1966.

5.3.4.2. Séparation sur résines anioniques.

La plupart des cations présents en grande quantité dans le sol donnent des complexes chlorure-anioniques en solution aqueuse, ce qui permet de les séparer sur résine anionique (Amberlite IRA 400, par exemple). Le fer est quantitativement absorbé sur résine anionique au-dessus d'une concentration 3 N en acide chlorhydrique. La séparation fer-aluminium est possible grâce à cette propriété. ELLINGTON et STANLEY proposent le schéma suivant pour la séparation quantitative de l'aluminium :

KRAUS et MOORE, 1950.

ELLINGTON et STANLEY, 1955.

- séparation de la silice par insolubilisation et filtration,
- reprise de l'échantillon par l'acide chlorhydrique 9 N,
- passage sur résine anionique fortement basique (IRA 400-(Cl⁻) Dowex 1-(Cl⁻).

L'aluminium ne formant pas de complexe anionique avec le chlorure* n'est pas retenu, alors que le fer (III) reste fixé ainsi que le cuivre (II), le cadmium (II), le fer (II), le zinc, le cobalt, l'étain (II) et (IV), le strontium, le vanadium (V), le chrome (VI), le manganèse (VII), le molybdène (VI), le tungstène (VI), le zirconium (IV).

— L'éluat contenant l'aluminium et de nombreux autres ions : Mn (II), Ni (II), Mg (II), Ca (II), Be (II), Pb (II), Cr (III), V (IV), Ti (III) et (IV), Th (IV), Na (I), K (I) est évaporé à sec et redissous dans l'eau.

— On passe cette solution sur résine échangeuse de cations (IR 120, Dowex 50, Permutit Q ou Zeokarb 225).

Avec IR 120, on élue d'abord le sodium et le potassium par l'acide chlorhydrique 0,4 N. Le sodium passe entre 200 et 340 ml (avec un débit de 1 ml/mn) ; le potassium entre 540 et 820 ml.

* Le complexe chloro-anionique pourrait exister sous la forme $AlCl_4^-$, mais n'est pas retenu sur la résine.

— On poursuit l'élution par un tampon acide citrique à 5 % à pH 3,0. Le titane passe entre 0 et 240 ml. L'aluminium entre 600 et 900 ml.

— Le magnésium et le calcium peuvent être récupérés ensuite par élution avec l'acide chlorhydrique N.

Si l'échantillon provient d'une attaque sulfurique, il est nécessaire d'effectuer après dilution (environ 0,4 N en acide sulfurique) un premier passage sur résine cationique pour séparer l'ion sulfate. Les cations restent fixés sur la résine pendant que les sulfates passent dans l'éluat. Les cations sont ensuite déplacés par l'acide chlorhydrique 3 N et repris par l'acide chlorhydrique 9 N. Ce type de séparation est assez long, mais peut être automatisé et utilisé sur des séries relativement importantes.

STRELOW *et al.*, 1969.

STRELOW *et al.* proposent une méthode utilisant l'acide oxalique et l'acide borique et une résine AG-1-X8. Mn, Mg, Ca, K, Na sont élués. L'aluminium est fixé; il est élué ensuite par un réactif acide oxalique — acide chlorhydrique — eau oxygénée et passé sur résine cationique AG 50-X8 où il est fixé. Il est facilement élué par l'acide chlorhydrique 3,0 N.

5.4. DOSAGE DE L'ALUMINIUM

L'aluminium peut être dosé après minéralisation ou extraction par de très nombreuses méthodes.

Il est nécessaire de choisir une technique adaptée à la présence des ions interférants et à la concentration en aluminium. Celle-ci varie pour les sols et les minéraux dans de très larges proportions suivant la méthode d'extraction utilisée. La précision demandée, la rapidité d'obtention des résultats, le volume et le prix de revient de l'analyse, les moyens matériels et humains dont dispose le laboratoire conditionnent de même le choix du procédé et du mode opératoire.

5.4.1. Dosage par gravimétrie

Ces méthodes sont du domaine de la macrochimie. Malgré leur simplicité apparente, leur intérêt est limité en raison de nombreux ions qui précipitent dans des conditions analogues à l'aluminium. L'élimination préalable de ces ions est longue et délicate. Le fer (III), le titane, le chrome, le manganèse (en partie) accompagnent l'aluminium. Les phosphates, les silicates, les arsénates surchargent le précipité. Les ions complexant l'aluminium doivent être préalablement éliminés, entre autres les ions fluorure, tartrique, malique, citrique, etc. Certains auteurs se contentent de peser le poids d'oxydes totaux ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) et après dosage du fer et du titane obtiennent l'aluminium par différence.

Précipitation par l'ammoniaque.

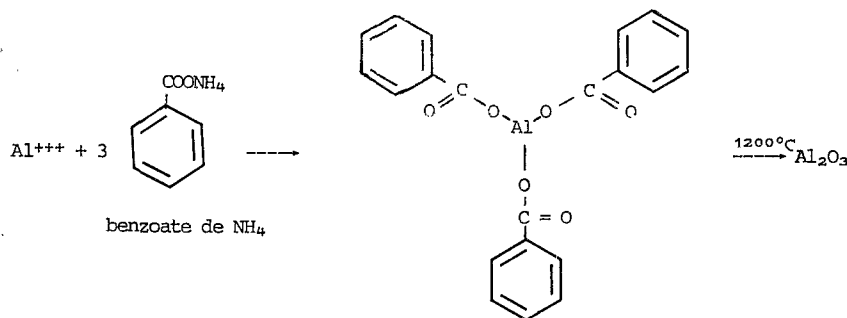
La précipitation est effectuée à chaud vers 70 °C, à pH 7,0-7,5, en présence de sels ammoniacaux qui améliorent la floculation du précipité et font office de tampons:



L'oxyde d'aluminium obtenu après calcination à 1 200° est pesé ; calciné à cette température, il est peu hygroscopique.

Précipitation par le benzoate d'ammonium.

Le fer peut être complexé par l'acide thioglycolique. La précipitation est quantitative à pH 4,0 à chaud.

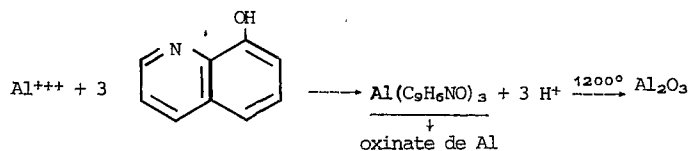


IRVING, 1965.

On peut, soit peser le sel d'aluminium formé directement après dessiccation, soit calciner et peser l'oxyde.

Précipitation par la 8-hydroxyquinoléine (oxine)

Cette méthode permet d'opérer entre pH 4,0 et 10,0, ce qui est utile pour séparer certains ions particulièrement abondants. En milieu acide, vers pH 5,0, le magnésium et les alcalino-terreux ne gênent pas. En milieu ammoniacal, l'influence des phosphates, des arsénates, des borates et même des fluorures en faible quantité sera très réduite. En utilisant le cyanure comme complexant et en opérant en milieu ammoniacal, on peut opérer en présence de quantités réduites de fer (III), de cobalt, de molybdène, etc. La silice, présente en trop grande quantité, surcharge le précipité et doit être souvent éliminée préalablement par l'acide fluorhydrique :



CLAASEN *et al.*, 1967.
CHALMERS *et al.*, 1967.
Van LOON, 1966.

Le précipité est pesé directement après séchage à 140 °C, ou l'oxyde après calcination à 1 200 °C.

5.4.2. Dosages par titrimétrie

Les méthodes volumétriques permettent des dosages semi-microchimiques. Le dosage peut être réalisé, soit par observation d'un virage grâce à un indicateur sensible aux variations de pH ou de potentiel d'oxydo-réduction qui permet de déceler la formation de complexes ou de précipités, soit par potentiométrie. Dans ce cas, les mesures sont peu dépendantes de la température, de la nature de l'électrolyte, de la résistance des ensembles cathode-anode et de leur espacement dans la cuve de mesure.

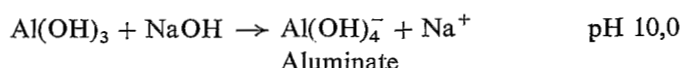
Acidimétrie

On utilise à chaud les seuils de virage de début et de fin de précipitation de l'hydroxyde :

Début de précipitation.

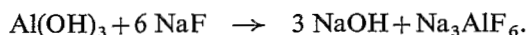


Fin de précipitation, dissolution.



Le premier virage peut être matérialisé par le bleu de bromophénol. Le second par la phénolphthaléine.

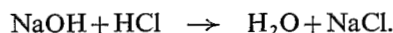
En présence de fluorure de sodium, l'aluminium passe à l'état de complexe alumino-fluoré :



KOWALSKI *et al.*, 1969.

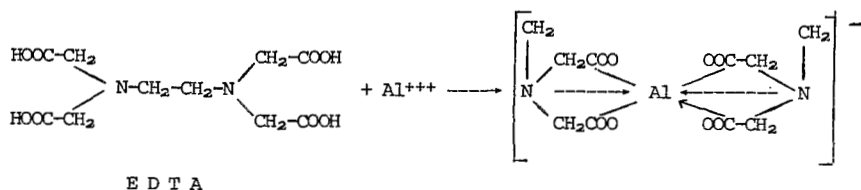
On peut suivre ce dosage par potentiométrie.

On peut doser l'hydroxyde de sodium ainsi libéré par un acide titré :

*Complexométrie*

C'est une méthode rapide et précise lorsqu'on opère dans un milieu ne contenant que peu d'ions interférants, ce qui est rarement le cas dans les sols. Ce dosage est à déconseiller, par exemple pour les sols sur dolomies et calcaires.

On ajoute l'EDTA en excès, puis on opère un titrage en retour au moyen d'un cation et d'un indicateur convenable (1).



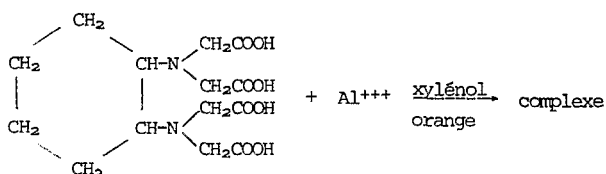
(1) WANNINEN et RINGBOM, 1955 ; GASTUCHE *et al.*, 1957 ; GUENNELON, 1959 ; BURGLEN *et al.*, 1960 ; MASUO *et al.*, 1960 ; DINNIN *et al.*, 1961 ; SUZUKI, 1964 ; GOGALNICEANU *et al.*, 1965 ; TIKHONOV, 1965b ; HOLTZHAUSEN *et al.*, 1966 ; BLANCHET *et al.*, 1967 ; DAVOINE, 1967 ; KLASSOVA, 1967 ; BARTURA *et al.*, 1968 ; SOLJIC *et al.*, 1968 ; LEVERT, 1969 ; THIELICKE, 1969 ; VOLLENWEIDER *et al.*, 1969 ; NESTORIDIS, 1970.

Par exemple : dosage par le cuivre avec le catéchol violet comme indicateur ou le PAN, dosage par le zinc avec le xylénol orange ou la dithizone, dosage par le fer (III) avec l'acide salicylique comme indicateur, ou le chromazurol S, ou le tiron, etc.

Certains auteurs titrent l'ensemble (fer + titane + aluminium) et calculent l'aluminium par différence.

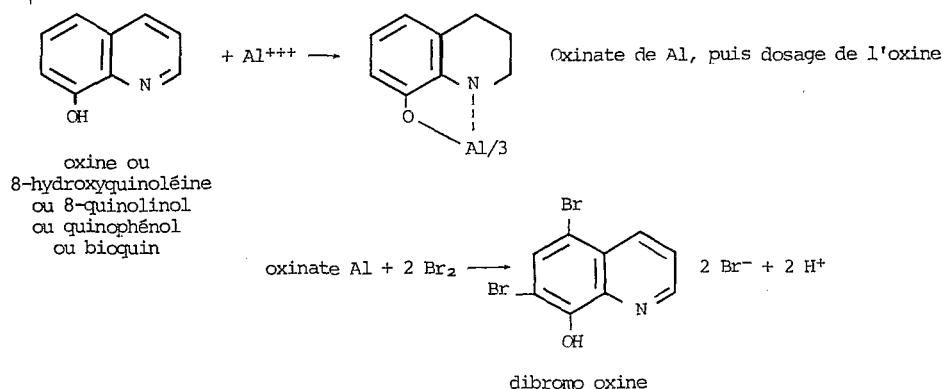
Des erreurs par défaut peuvent intervenir si l'on opère des séparations préalables par solvants.

— Le dosage peut être mené avec l'acide trans-1,2-diaminocyclohexane- N,N,N',N' -tétracétique ou CDTA (DCTA ou DCyta), avec titrage en retour par le zinc à pH 5,5 (1).



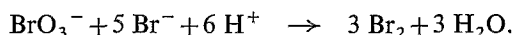
Bromatométrie

On peut précipiter l'oxinate d'aluminium, le redissoudre directement en milieu acide et effectuer le dosage de l'oxine lié à l'aluminium par bromatométrie ou opérer une précipitation de l'oxinate d'aluminium par un excès d'oxine et doser en retour cet excès (2).

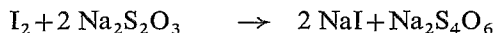
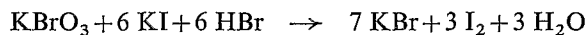


(1) PRITCHARD, 1965; EDWARD *et al.*, 1966; PRIBIL *et al.*, 1966; EVANS, 1967; KISS, 1955; STRELOW *et al.*, 1969; BENNETT *et al.*, 1970.
(2) MILNER et TOWNEND, 1951 ; WELCHER, 1953 ; SEGALIN, 1954 ; CLAASEN *et al.*, 1967.

Le brome est fourni par la réaction :



L'excès de bromate est dosé par iodométrie :



5.4.3. Dosages par spectrométrie d'absorption

5.4.3.1. Colorimétrie

L'aluminium donne avec un grand nombre de colorants des laques ou des complexes colorés. La composition des laques obtenues n'a pas fait l'objet d'études suffisamment poussées pour permettre d'en préciser, avec certitude, la formule. Cependant on peut les considérer comme des complexes colloïdaux qu'il faudra stabiliser au cours des dosages.

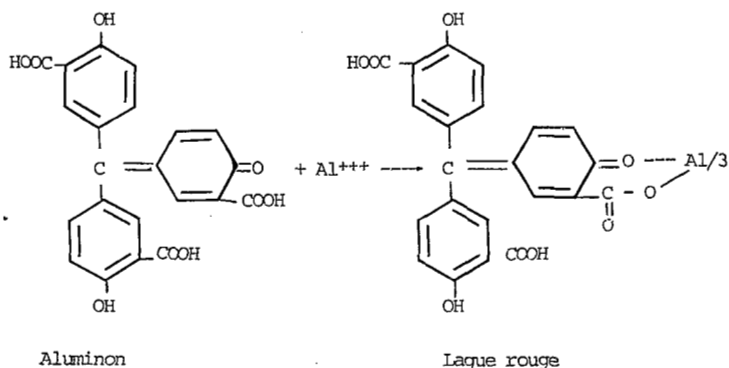
La précision et la reproductibilité des dosages ne peuvent être obtenues que par une standardisation poussée des modes opératoires. En effet, il peut se former des complexes de composition différente où l'aluminium est susceptible de se combiner à un nombre variable de molécules de colorant. Le choix de la longueur d'onde, de la température, du temps de développement de la coloration, du pH de la solution, de la composition des étalons mixtes utilisés à titre de référence et, bien entendu, le masquage et l'élimination de certains ions permettront d'éviter des modifications dues à des variations du potentiel d'oxydo-réduction ou de stabilité des complexes et de contrôler certaines interférences.

La sensibilité de la plupart de ces méthodes est élevée et permet de doser jusqu'à 0,01 ppm d'aluminium.

Méthode à l'acide aurine tricarboxylique (sel NH_4) (plus communément appelé Aluminon) (1)

En milieu tampon acétate de sodium - acide acétique à pH 4,0, ce réactif donne une laque de couleur rouge relativement stable. Le fer (III) doit être réduit à l'état ferreux par l'acide thioglycolique, ou éliminé. Ca, Mg, Ti, Mn, PO_4^{3-} , Si interfèrent. Une résine Dowex I, retient de la solution acide chlorhydrique presque tous les ions gênants (Mn^{7+} , Mn^{2+} , Cr^{4+} , Mo^{6+} , Cu^{2+} , Te^{3+} , Fe^{2+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Co^{2+}). Les ions Cr^{3+} , Ni^{2+} et Al^{3+} ne sont pas retenus. Le chlorure de sodium, s'il dépasse 10 g/l peut donner des résultats par défaut. Les ions complexant l'aluminium ne doivent pas être présents. La réaction est développée au bain-marie et la mesure effectuée de 515 à 530 nm. On peut doser 10 μg d'aluminium.

(1) CHENERY, 1948 ; SMITH *et al.*, 1949 ; ROBERTSON, 1950 ; GASTUCHE *et al.*, 1957 ; YUAN et FISKELL, 1959 ; HUNTER et COLEMAN, 1960 ; PAGE et BINGHAM, 1962 ; FRINCK et PEECH, 1962 ; PA HO HSU, 1963 ; DOLABERIDZE *et al.*, 1964 ; BRADFORD *et al.*, 1965 ; KARPINSKII *et al.*, 1967 ; PCHELINTSEV, 1967 ; SKEEN *et al.*, 1967 ; BEER, 1969 ; TYAPKINA, 1969.

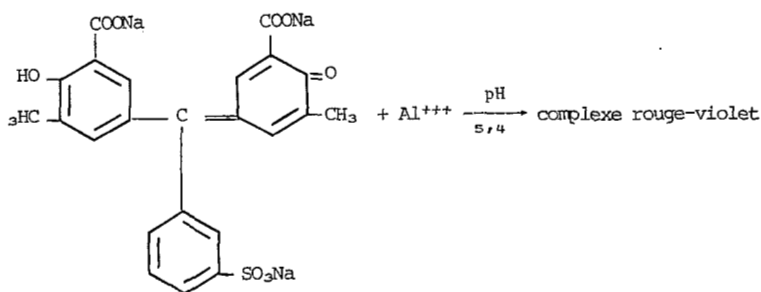


Méthode à l'Eriochrome cyanine R ou RC (1)

(appelée aussi Mordant Blue 3 ou CI. 43 820 ou Alizarol Cyanone)

Ce réactif donne une coloration rouge-violacé en milieu tamponné à pH 3,8-6,0. De nombreux ions donnent la même réaction et interfèrent. L'interférence positive du fer (III) et du manganèse peut être masquée par réduction au moyen de l'acide thioglycolique ou par extraction par solvant. Le titane à pH 3,8 est peu gênant. Le phosphore qui donne une interférence négative peut être toléré jusqu'à environ 30 fois la teneur en aluminium.

Certains modes opératoires prévoient une double mesure : un dosage direct et un dosage après complexation par l'EDTA. La différence entre les lectures donne la quantité d'aluminium présent. La méthode à l'Eriochrome cyanine est très utilisée, car elle permet de doser de faibles quantités d'aluminium en présence, après réduction convenable, de nombreux ions. La mesure est effectuée à 530-535 nm.



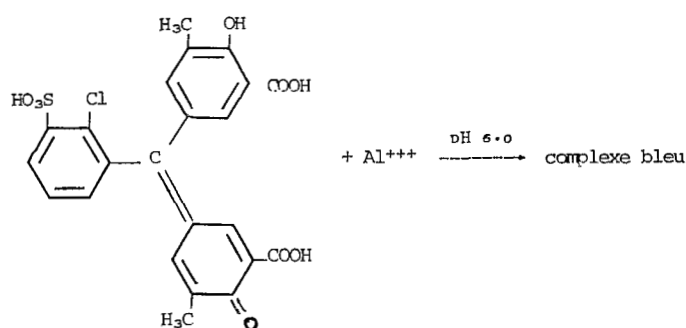
(1) CHENERY, 1948b ; JONES et THURMAN, 1957 ; DABIN, 1966 ; BLANCHET *et al.*, 1967 ; GRZEGRZOLKA *et al.*, 1967 ; GARG *et al.*, 1969 ; BIBENT *et al.*, 1970.

Méthode avec le Chromazurol S (1)

(ou CI 43825, ou acide 3'' sulfo 2'' 6'' dichloro 3 3' diméthyl 4 hydroxyfuchisine 5 5' dicarboxylique (sel de sodium), ou Mordant Blue 29 ou Alberon).

Ce colorant donne avec l'aluminium un complexe de couleur bleue dont on mesure l'absorption à 550 nm en milieu acide (pH 5,5). Les carbonates, le calcium et le fer interfèrent. L'interférence du carbonate de calcium peut être contrôlée par l'utilisation de standards contenant des carbonates et un réactif préparé en diluant le Chromazurol dans l'alcool à 50 %. Le fer, s'il ne dépasse pas la teneur en aluminium, ne gêne pas.

Il est réduit par l'acide ascorbique utilisé pour la préparation du réactif.

*Méthode avec le Xylénol Orange (2)*

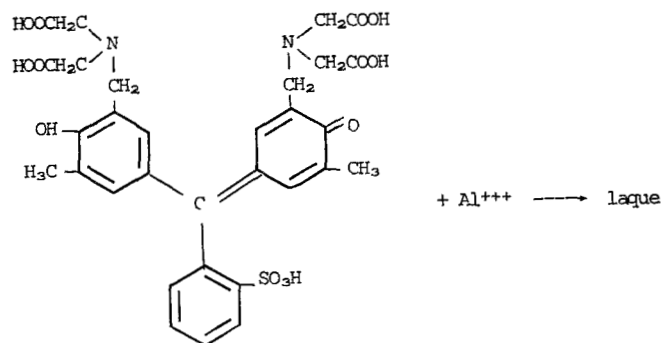
(appelé aussi 3 3' bis [N N di (carboxyméthyl) aminométhyl] o. crésolsulfone phthaléine).

Ce réactif avec l'aluminium donne une laque à pH 3,8. L'interférence du fer (III) et (II) peut être éliminée par l'EDTA après développement de la couleur pendant 90 mn à 40 °C.

Citrate, oxalate, acétate, fluorure doivent être éliminés ainsi que la matière organique du sol. On mesure l'absorption à 550 nm. (Il peut se former deux complexes en équilibre). On peut doser de 0 à 60 µg d'aluminium.

(1) SOKOLOVITCH *et al.*, 1964 ; TIKHONOV, 1964 ; BUCK, 1965 ; MER, 1967 ; COELHO *et al.*, 1967 ; TITKOVA, 1968.

(2) KORBL et PRIBIL, 1956 ; OTOMO, 1963 ; SILAEVA, 1965 ; TIKHONOV, 1965 ; DVORAK *et al.*, 1966 ; IVANOVA *et al.*, 1966 ; MOLOT *et al.*, 1966 ; ARTEM'EVA, 1967 ; PRITCHARD, 1967.



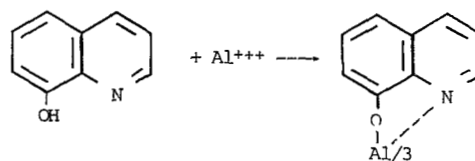
Méthode à la 8-hydroxyquinoléine ou oxine (1)

L'aluminium est précipité par l'oxine. L'oxinate d'aluminium est extrait par le chloroforme à pH 5,0 ou 9,0 ou par le benzène, le toluène ou encore le tétrachlorure de carbone à pH 9,5.

Le calcium et le chrome éventuellement présents ne sont pas extraits à pH 5,0 ou 9,0. Le magnésium, le manganèse ne réagissent pas à pH 5,0, mais gênent à pH 9,0. Co, Fe (II) et (III), Ti gênent à pH 5,0 ou 9,0.

En opérant en milieu ammoniacal à pH 9,0 en présence d'eau oxygénée, de cyanure et de tartrate, l'influence de ces ions est très réduite.

La mesure de l'aluminium peut être effectuée, suivant la technique adoptée, à 385-405 nm ou dans l'UV à 260 nm.



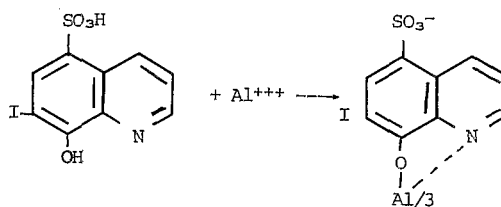
Méthode au Ferron ou Loretine (2)

(acide 8-hydroxy 7-iodo quinoléine 5-sulfonique, ou iodo-7 sulfo-5 oxine).

Ce réactif donne un complexe avec l'aluminium, le fer, le calcium. Le titane, le chrome, le molybdène et le manganèse interfèrent. L'oxalate éven-

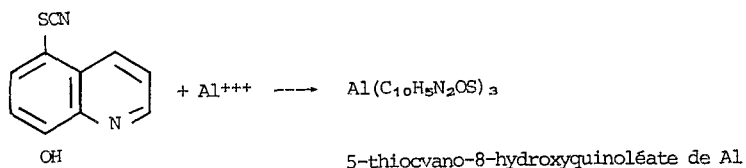
(1) CHABANNES et BARBIER, 1950 ; ECKMAN et LAUDELOUT, 1960 ; MIDDLETON, 1965 ; MUKHERDKAR *et al.*, 1966 ; PAUL, 1966.
 (2) BELYAEVA, 1966 ; JOKELLEOVA, 1967 ; BLAKEMORE, 1968.

tuellement présent doit être détruit. En milieu tampon acétate de sodium-acide acétique à pH 5,0, on obtient une coloration bleu-vert mesurée à 370 nm.



Méthode à la 5-thiocyano-8-hydroxyquinoléine

On obtient un complexe de formule 1/3 avec l'aluminium dont l'absorption peut être mesurée à 390 nm en milieu chloroforme. Le cuivre interfère fortement, car il donne un composé analogue absorbant à 410 nm.

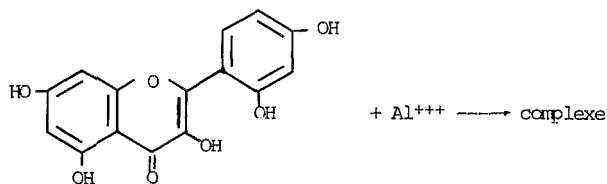


Méthode avec le Morin

[2', 3, 4', 5, 7-pentahydroxyflavone] dihydrate ou CI n° 1232).

Ce réactif donne un complexe 1/1 avec l'aluminium, absorbant entre 415 et 430 nm. On opère en milieu éthanol. Le fer (III) en faible quantité n'interfère pas.

On utilise parfois ce réactif pour le dosage par fluorimétrie.

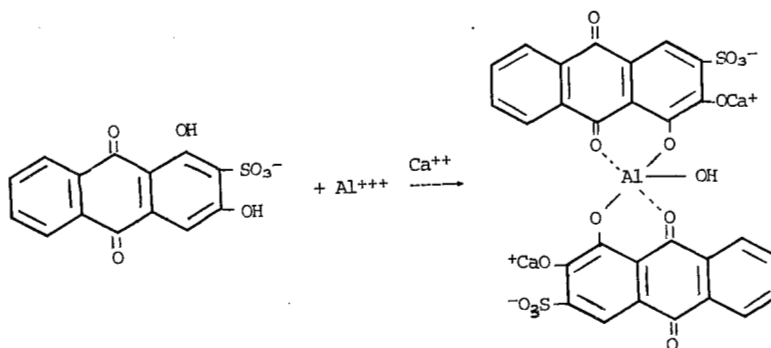


Méthode à l'Alizarine S ou C.I. 58005 (1)

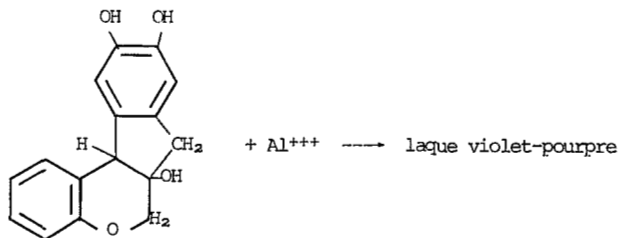
Le composé coloré formé avec ce réactif est mesuré en milieu tamponné à pH 4,5 à 485 nm. Le calcium accroît l'intensité de la coloration pour une teneur de 100 ppm environ dans la solution de dosage. Si le calcium est trop élevé, un louche peut apparaître, rendant les mesures difficiles.

Fe(III), Cr(III), Mo(VI) donnent des laques et interfèrent. Le manganèse peut provoquer une certaine turbidité. Le magnésium au-dessous de 25 ppm n'interfère pas. On peut doser 5 µg d'aluminium avec un réactif convenablement purifié.

L'utilisation de standards complexes permet d'atténuer certaines interférences.

*Méthode à l'Haematoxyline*

Ce réactif donne une laque violet-pourpre absorbant vers 550 nm en milieu tamponné à pH 7,0-8,0. Le fer interfère très fortement, car il donne une laque bleue dans les mêmes conditions, ce qui limite la portée de cette méthode. Absorbant à 660 nm, il est possible d'atténuer son interférence en opérant une double mesure à 550 nm et à 660 nm, et en utilisant une courbe de calibration. Mg, Ca, Cr (VI) interfèrent.

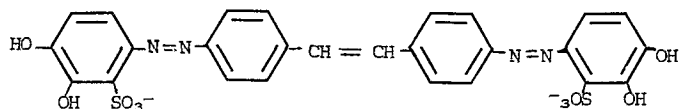


ASTM, 1964.
DALAL, 1972.

(1) ABDULLAH *et al.*, 1966 ; ABDULLAH et RILEY, 1967 ; KING *et al.*, 1968 ; MEYROWITZ, 1969 ; PRUDEN *et al.*, 1969.

Méthode au Stilbazo

(ou stilbène (4 4' bis azo 1 dihydroxy 3,4 benzène)-disulfonate 2,2'' ammonium, ou sel diammonique de l'acide stilbène [4,4'-(azo) 3,4 dioxybenzol]-2,2' disulfonique).



Stilbazo

SOKOLOVITCH *et al.*, 1964.
MACKAWA SHIZUYA, 1968.

A pH 5,4, on obtient un complexe de coloration violette dont l'absorption est mesurée à 510 nm. On peut doser 5 μ g d'alumine (Al_2O_3) dans 100 ml. Le fer et le titane interfèrent, le calcium et le magnésium peuvent atteindre 5 fois la teneur en aluminium du milieu. Le fer peut être masqué par le sulfocyanure d'ammonium, le composé rouge vif ainsi obtenu est décoloré par l'acide ascorbique.

CHERKESOV *et al.*, 1968.

Un réactif très voisin, le Stilbazo Chrome ou 4,4'-bis (1-8 dihydroxy-3,6 disulfo-2 -naphtylazo) stilbène 2-2' disulfonique acide a été utilisé pour doser l'aluminium dans la chaux à pH 4,0 - 5,0. La mesure est effectuée à 665 nm.

L'aluminium réagit avec de nombreux autres colorants, mais les méthodes sont actuellement insuffisamment développées, ou, n'offrant pas d'avantages certains sur les méthodes mieux connues, n'ont pas fait l'objet d'une grande diffusion :

- avec le méthyl thymol bleu en milieu pH 3,0 - 3,5 à 590 nm ;
- avec le pyrocatéchine violet à pH 6,0 - 6,3 à 580 nm ;
- avec l'anthrapurpurine à 500 nm.

5.4.3.2. Absorption atomique (1)

PINTA *et al.*, 1971.

Ces méthodes sont rapides et précises. Elles demandent un appareillage relativement peu coûteux par rapport aux performances de ces matériels.

L'aluminium formant des oxydes réfractaires dans la flamme, sa détermination est délicate. Il est nécessaire de disposer d'une flamme réductrice à haute température. On utilise des brûleurs fonctionnant avec des mélanges protoxyde d'azote-acétylène.

L'absorption spécifique est mesurée avec une lampe à cathode creuse en aluminium sur les raies 3 093 Å (doublet) ou 3 961 Å. On peut détecter 2 ppm d'aluminium.

La silice doit être éliminée, ainsi que le magnésium. Le fer et le calcium interfèrent à haute teneur. Le titane peut être toléré, sa teneur dans les sols étant généralement faible par rapport au taux d'aluminium. Cr, K, Mo, Na, F interfèrent à haute dose.

La concentration en acide des échantillons et des standards doit être contrôlée. En solution très diluée, les interférences sont faibles.

(1) LAFLAMME, 1967 ; BERNAS, 1968 ; BERTHELLAY, 1968 ; BLAKEMORE, 1968 ; KATZ, 1968 ; VAN LOON, 1968 ; LANGMYHR *et al.*, 1969 ; OMANG, 1969 ; RAAD *et al.*, 1969 ; YUAN *et al.*, 1969 ; FERRIS *et al.*, 1970.

On a tenté d'injecter dans les brûleurs des poudres de sol finement broyé surchargées ou non avec des mélanges tampons. La vitesse du jet d'air entraîneur conditionne le reproductibilité des résultats.

5.4.3.3. Absorption dans l'infrarouge

L'absorption du spectre IR dans la zone $800 - 835 \text{ cm}^{-1}$ permet de déterminer les formes d'alumine anhydre ou hydratée. On obtient ainsi des informations sur la structure et les modes de liaison, la nature et les propriétés des composés d'aluminium. L'échantillon est présenté sous forme de disque de bromure de potassium.

Les dissolutions sélectives modifient l'aspect du spectre.

5.4.4. Dosages par spectrométrie d'émission

5.4.4.1. Spectrophotométrie de flamme

L'aluminium, en raison de la formation d'oxyde mentionnée ci-dessus, ne peut être ionisé de façon convenable directement en photométrie de flamme (1). L'énergie thermique disponible est insuffisante avec les brûleurs classiques. On utilise une flamme oxyde nitreux-acétylène et la raie à $3\,961 \text{ Å}$. On peut « catalyser » l'émission spectrale en faisant entrer l'aluminium dans des complexes organo-métalliques avec l'oxine, la dithizone, le cupferron. L'extraction de ces complexes par des solvants (éthanol, benzène, etc.) permet d'éliminer certains ions interférants, d'abaisser la tension superficielle, d'élever la température de la flamme et de l'enrichir en carbone. L'exaltation du spectre dans la flamme dans ces conditions permet de détecter 5 ppm d'aluminium. L'échantillon doit être présenté sous forme liquide pour permettre sa vaporisation dans la flamme.

5.4.4.2. Spectrométrie d'arc et d'étincelle (laser, plasma, etc.) (2)

L'excitation de l'aluminium, par arc ou étincelle, permet de réaliser le dosage de l'aluminium après fusion et agglomération en pastilles avec du carbone, sur des poudres de sol, mélangées avec de la poudre de cuivre, ou même des liquides qui sont directement ionisés dans une électrode conductrice en graphite. On peut doser des traces d'aluminium dans de bonnes conditions de rapidité et de précision, mais le mode de préparation de l'échantillon est très important. Les températures développées dans ces méthodes, qui demandent un matériel puissant et coûteux, varient de $3\,000$ à $15\,000 \text{ °C}$ environ.

Des spectromètres à lecture directe permettent la mesure de l'intensité de la portion de spectre correspondant à l'aluminium.

5.4.4.3. Spectrographie par émission X ; fluorescence X (3)

On opère généralement après fusion à haute température avec le tétraborate et agglomération en pastilles ou briquettes. La fusion permet d'assurer

(1) HORTON, THOMASSON, 1956; SCHMIDT *et al.*, 1964; FERNASERI *et al.*, 1966; PCHELINSEV, 1967b; VOINOVICH *et al.*, 1967; CHALMERS, BASIT, 1968; OCEN, KHERA, 1968; BERTHELLAY, 1969; DERRAS-GUEDON, 1969; PICKETT *et al.*, 1969.

(2) SCOTT, 1960; COTTENIE, 1962; MITCHELL, 1964; DU PREEZ *et al.*, 1965; AVA, 1966; ZENTAI *et al.*, 1967; DUMECKE *et al.*, 1968; MORBIDELLI *et al.*, 1968.

(3) ROSE *et al.*, 1963; ROSE *et al.*, 1965; TABIKH, 1964; TOUBES *et al.*, 1968; NAGGAR *et al.*, 1969; NORRISH *et al.*, 1969.

une homogénéité convenable de l'échantillon. Elle provoque une dilution importante de l'échantillon, ce qui est, en principe, peu gênant en raison de la sensibilité de la méthode et permet d'atténuer les effets de matrice.

L'aluminium est dosé avec un étalon interne (Rb). La silice interfère de manière positive, mais l'interférence est assez constante dans certaines limites, ce qui rend les corrections faciles.

Si le dosage est effectué après une attaque acide par voie humide, il est nécessaire d'obtenir des sels sous forme de nitrates, les nitrates présentant une basse absorption des rayons X.

L'apparition des microanalyseurs à rayons X à sonde électronique a permis l'identification directe d'espèce minérale contenant de l'aluminium. La quantification peut être obtenue par comparaison avec des étalons connus de composition aussi proche que possible de celle de l'échantillon.

Certaines sondes électroniques à balayage permettent d'effectuer la détermination qualitative de l'aluminium et de dresser une carte de répartition dans un assemblage minéral complexe non perturbé.

MATSUSHIMA *et al.*, 1966.

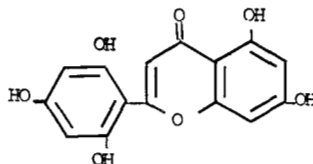
5.4.4.4. Spectrophotométrie par fluorescence ; fluorimétrie

Cette méthode permet de doser des traces, mais est très sensible à l'interférence de certains éléments qui atténuent ou exaltent la fluorescence.

— *Méthode à la 8-hydroxyquinoléine.* C'est une méthode très fine mais délicate, car il peut se former des composés 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1. La sensibilité peut atteindre 0,004 ppm. On mesure la fluorescence du composé extrait en solution chloroformique avec excitation par des radiations UV à 365 nm. Le fer et le titane donnent une interférence négative. Le citrate et le tartrate contrarient l'excitation quantitative de l'oxinate d'aluminium dans le chloroforme.

COOK, 1968.

— *Méthode au Pontachrome Blue Black R* (BBR ou Eriochrome BBR ou 4-sulfo-2-hydroxy α -naphtalène azo β -naphtol sel de sodium, ou CI 202, ou superchrome Blue Back, ou superchrome Bleu extra, ou Mordant Blue Back 17).



Ce réactif développe un complexe fluorescent rouge de composition 2:1 avec l'aluminium. La sensibilité est de 0,01 ppm. Le complexe peut être extrait dans l'alcool amylique.

POSSIDONT *et al.*, 1963.
DONALDSON, 1966.

Le fer, même en très faible quantité, annule la fluorescence. Il est donc indispensable de l'éliminer préalablement au dosage, par électrolyse ou chromatographie. Le titane interfère négativement.

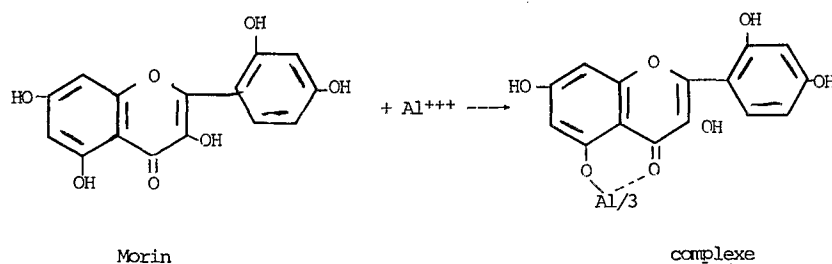
On utilise aussi le Mordant Blue 9 ou CI 14 855 ou 6-(2-hydroxy-3-sulfo-5-chloro phényl azo)-2-hydroxy-1-naphtalène sulfonate, qui peut permettre le dosage de 0,004 ppm d'aluminium.

WHITE *et al.*, 1965.

Le N-salicylidène-2-amino-3-hydroxyfluorène permet d'atteindre 0,2 ppb.

GOLOVINA *et al.*, 1966.

Le Solochrome violet RS à pH 4,5 - 6,5 et le Morin à pH 3,0 - 4,0 sont cités par quelques auteurs.



Le Morin donne une intense fluorescence verte sous UV.

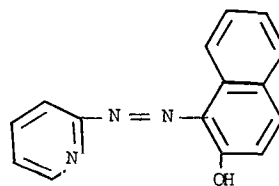
NISHIKAWA *et al.*, 1967.

Le Lumogallion ou acide 5-chloro-3-(2', 4'-trihydroxyazo) benzène-3-sulfonique ou 5-chloro-3(2,4-dihydroxy phenyl azo)-2-hydroxy-benzène sulfonique acide donne un complexe dont la fluorescence émet dans la zone 500 à 650 nm.

SURAK *et al.*, 1964, 1965.

Le 4-méthylumbelliférone permet de détecter 0,2 ppm d'aluminium à pH 4,6 - 5,0.

Le PAN ou 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol donne un complexe orangé à rouge suivant le pH. En solution éthanol, il donne une fluorescence lorsqu'il est exposé aux radiations UV.



Pan

5.4.5. Autres méthodes physiques ou physico-chimiques

5.4.5.1. Méthodes radiométriques : Activation de neutrons (1)

Ces méthodes demandent un matériel coûteux. On peut détecter des traces d'aluminium directement sur l'échantillon broyé sommairement.

(1) RHODES, 1967 ; TATAR, 1968 ; SZPUNAR, 1967 ; WYTENBACH *et al.*, 1968 ; STEINES, 1969 ; BLANKOVA *et al.*, 1966 ; TSUSI HARUO *et al.*, 1968 ; GARREC *et al.*, 1969 ; KHERA *et al.*, 1969.

Les échantillons étant de nature complexe, on joue sur les différences de sensibilité d'activation neutronique des composés du sol, sur les temps de rayonnement et les niveaux de flux de neutrons. L'activation est indépendante de la structure cristalline, de la densité et de l'état physique de l'échantillon.

BRUNELLE *et al.*, 1964.

BRUNELLE *et al.* utilisent les neutrons thermiques. Le sol est alors irradié en sac polythène pendant 10 mn dans un réacteur nucléaire. Un spectromètre gamma mesure l'activité induite. La quantification est obtenue par comparaison avec l'activité de standards irradiés dans les mêmes conditions.

CYPRES et BETTENS, 1966.

CYPRES et BETTENS dosent l'aluminium par réaction de transmutation de l'aluminium sous l'action de neutrons rapides en ^{24}Na radioactif. Après une heure d'irradiation, on obtient une activité suffisante pour doser le $^{24}_{13}\text{Na}$ formé en utilisant l'activité induite sur le pic le plus énergétique à 2,76 MeV. Le sodium du sol interfère en raison des neutrons thermiques qui produisent du $^{24}_{11}\text{Na}$. Les neutrons thermiques peuvent être absorbés par du cadmium.

Cette technique a été utilisée pour l'examen des bauxites, des roches et des sols.

5.4.5.2. Méthodes chromatographiques

La séparation quantitative de l'aluminium peut être effectuée sur résines échangeuses d'ions comme on a pu le voir au paragraphe 3.

On peut utiliser la chromatographie ascendante ou descendante sur papier ou sur couche mince pour réaliser un dosage semi-quantitatif de l'aluminium après mise en solution convenable. Les spots d'aluminium peuvent être révélés par la formation d'hydroxyquinoléate d'aluminium dont la fluorescence est augmentée par l'exposition dans des vapeurs d'ammoniaque. On peut aussi révéler l'aluminium par la plupart des réactifs utilisés soit en fluorométrie, soit en colorimétrie. Le déplacement est effectué par des systèmes d'élution divers, suivant le milieu : (butanol, eau, acide bromhydrique), ou (éthanol, méthanol, acide chlorhydrique), ou (acétone, acide chlorhydrique, acide fluorhydrique, eau). L'éluant (butanol, eau, acide bromhydrique) permet une bonne séparation de l'aluminium dans la plupart des cas.

MORIE et SWEET, 1966.
MOSHIER *et al.*, 1966.
SCHWARBERG *et al.*, 1966.

En faisant passer l'aluminium sous forme de complexe trifluoroacétylacétone, on peut doser l'extrait dans le benzène ou le chloroforme par chromatographie en phase gazeuse avec l'hélium comme entraîneur.

5.4.5.3. Méthodes polarographiques (1)

Ces méthodes sont assez peu utilisées pour les sols, en raison de la complexité du milieu.

FAUCHERRE *et al.*, 1966.

FAUCHERRE *et al.* proposent de doser l'aluminium, après séparation de certains ions interférants sur résine IRA 400 en milieu acide chlorhydrique 9 N, au moyen du superchrome violet ou 5-sulfo-2-hydroxy α benzène azo-2-naphtol. Le superchrome donne un complexe avec l'aluminium à pH 4,7, fournissant une vague polarographique à $-0,45$ V. A pH 9,0 on peut observer la réduction de la fraction du colorant engagé dans le complexe avec les ions Al (III). Le potentiel de demi vague est de $-0,80$ V. La hauteur de la vague est proportionnelle à la concentration en aluminium.

(1) ABARBARCHUK *et al.*, 1962; FROMAGE, 1964; BERLINOV, 1965; FLORENCE *et al.*, 1966; SINYAKOVA, 1968; KAPEL et SELBY, 1969.

KAPEL et SELBY utilisent la réaction avec l'alizarine à pH 9,2 - 10,1. Les interférences sont éliminées par trois extractions successives dans des solvants et des complexants.

5.4.5.4. *Potentiométrie ; ionométrie*

Cette technique est vraisemblablement appelée à un fort développement en raison de sa simplicité et du coût réduit de l'appareillage. On peut doser de 60 μ d'aluminium à 3 mg à pH 3,8.

On mesure l'activité de l'aluminium au moyen d'une électrode F^- et d'une électrode à calomel, dans la solution de l'échantillon. Le phosphore interfère ; à pH 3,0 son influence est atténuée.

Le fer doit être éliminé. De petites quantités de Mg, Ca, Si peuvent être tolérées.

5.4.5.5. *Conductimétrie*

Cette méthode n'est que très rarement utilisée seule pour le dosage de l'aluminium dans les sols. En effet, la formation d'aluminate fait décroître la conductivité lors du dosage de l'aluminium par la soude ou l'hydroxyde de baryum, ce qui a pour effet de donner des résultats erronés si l'on n'opère pas de correction.

5.4.5.6. *Calorimétrie ; analyse thermométrique*

Ce procédé met en œuvre la mesure de la variation de température intervenant lors de la réaction entre l'aluminium et un réactif sélectif, généralement l'acide fluorhydrique, après séparation de la silice par déshydratation avec l'acide sulfurique. La technique est simple et rapide. Les appareils affichent directement les résultats en concentration sur un galvanomètre.

On peut utiliser cette méthode pour les kaolins, les argiles et les produits alumineux.

JASELKIS *et al.*, 1969.

BAUMANN, 1970.

RICH, 1970.

DEWAN, RICH, 1970.

PASOVSKAJA, 1965.

SAJO, 1968, 1969.

5.5. CONCLUSIONS

Lorsqu'il est confronté avec un problème analytique concernant l'aluminium, le pédologue dispose maintenant d'une richesse de méthodes particulièrement grande.

Tout d'abord, doit-il séparer ou non l'aluminium des autres ions qui l'accompagnent généralement ou doit-il s'efforcer de doser le métal au milieu des ions gênants ? Actuellement, toute une gamme de réducteurs et complexants sont disponibles pour dissimuler le fer, principal gêneur. La gravimétrie est encore très largement utilisée, car c'est une méthode très sûre et éprouvée quoique longue. La volumétrie a pris un essor grâce à la complexométrie. Mais la spectro-colorimétrie, par la grande variété des colorants mis à la disposition de l'analyste, permet de résoudre un très grand nombre de problèmes. Les techniques modernes s'orientent vers les méthodes physiques qui offrent une gamme très variée, en particulier les domaines de l'absorption atomique, de la spectro-métrie d'émission. Bien d'autres techniques sont encore disponibles.

Mais, pour le pédologue le problème majeur est celui de l'extraction. Quelle forme d'aluminium désire-t-il extraire du sol ? C'est ici que se situe le problème le plus important et le plus difficile à résoudre, car on n'est pas toujours assuré que le réactif et la méthode utilisés fournissent bien la forme cherchée.

DEUXIÈME PARTIE

Introduction

Au cours de la première partie, on a envisagé l'aluminium d'un point de vue purement statique. Les différents constituants que l'on trouve habituellement dans les roches et dans les sols ont été passés en revue, en insistant sur les structures et l'importance qu'elles présentent pour la compréhension des phénomènes observés. On a insisté également sur l'apport des synthèses et des altérations artificielles effectuées au laboratoire. L'influence de l'aluminium dans un certain nombre de propriétés essentielles des sols a été examinée et, enfin, on a inventorié les méthodes généralement utilisées pour extraire l'aluminium du sol et le doser.

Cette deuxième partie est consacrée à la dynamique de l'aluminium. On essaie de comprendre les différentes étapes entre les points de départ (minéraux alumineux constitutifs des roches) et les formes sous lesquelles on trouve l'aluminium dans les sols. Beaucoup d'attention est donnée au phénomène de l'altération. La différence a été faite entre une altération purement « minérale » s'effectuant loin des sources de matière organique et une autre où interviennent des processus liés aux caractéristiques mêmes des substances organiques. Les progrès considérables intervenus dans les modes de caractérisation des constituants minéraux, grâce aux rayons X, font que l'on sait établir maintenant des séquences d'altération partielles ou complètes entre un point de départ et un produit final. Toutefois, on connaît encore insuffisamment les complexes ou les ions qui sont les intermédiaires obligatoires entre deux formes cristallisées et les problèmes en suspens ne sont pas tous résolus, car on ignore encore généralement comment et par quels intermédiaires on passe d'une forme définie à une autre.

Un très grand nombre de sols sont de mieux en mieux connus, sous toutes les latitudes. La connaissance de leurs constituants alumineux est maintenant très largement avancée. Aussi, une tentative sera faite de classer ces constituants en fonction des sols et d'examiner ce que l'on sait des conditions qui leur ont donné naissance.

Les accumulations d'hydroxydes dans les formations qualifiées de bauxites sont envisagées et leurs relations avec les processus pédogénétiques examinées.

Pour conclure, on examine quelques problèmes importants pour lesquels des recherches doivent être poursuivies afin de mieux comprendre le rôle de l'aluminium dans les sols.

L'altération des minéraux et des roches

6.1. INTRODUCTION

Rappel de quelques définitions.

Pour un pédologue, l'altération est l'ensemble des modifications qui font qu'un minéral se transforme en un autre (du latin « alter » = autre), sous l'influence des facteurs climatiques et biologiques, à la surface de l'écorce terrestre. Les minéraux des roches sont formés le plus souvent en profondeur, sous des pressions (avec ou sans vapeur d'eau) et à des températures différentes de celles qui prévalent à la surface du globe où ils sont soumis à des conditions de température et d'humidité nouvelles. De plus, les influences biologiques qui étaient quasi nulles, vont devenir très importantes.

Ce sont ces combinaisons de nouvelles conditions atmosphériques et biologiques qui vont déclencher ce qu'en langue française on nomme « altération », en anglais « weathering », en allemand « verwitterung », en espagnol « intemperismo ». Trois possibilités s'offrent aux matériaux de départ, les minéraux primaires.

Ils subissent ces actions de l'extérieur sans modifications fondamentales. Les minéraux de roches se retrouvent intacts ou presque dans les sols. C'est le cas par exemple pour le quartz, la magnétite, l'ilménite, etc. On parlera dans ce cas d'héritage.

Les minéraux primaires subissent des *transformations* mais avec maintien du type de structure initial. Les modifications portent sur le nombre, la répartition, la nature des ions situés entre les feuillets des minéraux argileux ; elles portent également sur ceux qui constituent le feuillet lui-même. LUCAS distingue deux possibilités de transformation. L'une, positive, est l'*agradation* par laquelle une structure s'enrichit en ions, améliore sa cristallinité ; l'autre, négative, est la *dégradation* par laquelle il y a perte d'ions, réduction de la taille. Dans les sols, les transformations par dégradations sont la règle. Elles constituent le propre des altérations. Les agradations sont peu fréquentes. Les minéraux qui subissent des transformations dans les sols sont essentiellement les minéraux phylliteux qui présentent un feuillet à trois couches. La transformation de la biotite en vermiculite, de la vermiculite en montmorillonite sont des exemples bien connus.

Enfin, les minéraux primaires peuvent être modifiés de façon fondamentale. Les structures initiales sont détruites. Une partie des constituants, les plus

LUCAS, 1962.
MILLOT *et al.*, 1965.

solubles, est éliminée. Certains se recombinent entre eux pour constituer des produits nouveaux qui n'existaient pas dans les roches initiales. On parlera alors de *synthèse* ou *néoformation*. Les produits ainsi formés correspondent à un équilibre avec des conditions de genèse déterminées. Si celles-ci viennent à être modifiées, les produits de synthèse sont eux-mêmes détruits et de nouveaux produits plus stables apparaissent. Les minéraux à deux couches, comme les minéraux de la famille de la kaolinite, les hydroxydes d'aluminium sont des minéraux de néoformation.

Dans un sol, les produits de l'altération des minéraux primaires peuvent résulter des diverses possibilités de genèse. D'une manière générale, si on envisage les grandes zones climatiques du globe, l'héritage joue surtout lorsque les conditions d'altération sont réduites au minimum (climats arides, chauds ou froids) (1). Ailleurs, il est limité à des produits non alumineux comme le quartz, la magnétite ou le zircon. Les transformations interviennent lorsque les conditions sont encore peu énergiques comme dans certaines zones tempérées et froides ou chaudes semi-arides. Les néoformations sont la règle dans de nombreux cas lorsque les conditions d'altération sont énergiques ou de longue durée. Des complications peuvent se produire lorsque des influences de conditions passées se font sentir. On peut parler de kaolinite héritée en milieu méditerranéen, lorsque le sol dérive de matériaux qui contiennent ce minéral.

Mais dans un sol, et surtout lorsqu'il s'agit de silicates d'alumine, si les points de départ et d'arrivée sont bien identifiés, les produits intermédiaires et les réactions qui sont susceptibles de leur donner naissance, ne sont connus que depuis assez peu de temps et bien des incertitudes demeurent. Plusieurs voies sont parfois possibles. On peut se demander comment on passe d'un type de structure à un autre. Dans un pyroxène, dans un feldspath, l'arrangement des atomes de Si, O et Al est très différent de celui que l'on observe dans un minéral argileux. Il faut rendre compte de l'élimination de la silice pour la formation de la gibbsite ou de la boehmite. Y-a-t-il séparation de fragments avec Si-O-Al ou Al-O, ou bien séparation complète jusqu'à la forme ionique ou moléculaire avant la formation de nouvelles structures ?

Dans le cas des altérations, les expériences sur modèle en laboratoire n'apportent parfois que des réponses incomplètes aux questions que l'on se pose. En effet, les réactions dans la nature sont *très lentes*. Même si l'on s'efforce de suivre d'aussi près que possible les conditions naturelles, on est obligé, pour accélérer les phénomènes, de modifier les variables température ou pression pour que les réactions étudiées puissent s'accomplir dans un délai raisonnable.

Les problèmes généraux liés aux altérations ont été étudiés par de nombreux auteurs. Sans pouvoir les citer tous, on peut renvoyer ici à certains ouvrages ou articles importants (2).

On examinera successivement les agents et les processus de l'altération et l'altération proprement dite d'un certain nombre de roches.

(1) C'est souvent le seul mode d'obtention des minéraux argileux dans les sols dérivés de roches calcaires ou dolomitiques.

(2) MERRIL, 1921 ; GOLDICH, 1938 ; REICHE, 1945 ; JACKSON et SHERMAN, 1953 ; PEDRO, 1966 ; KELLER, 1955 ; SWINDALE et JACKSON, 1956 ; BARSHAD, 1964 ; HENIN, PEDRO, ROBERT, 1968 ; OLIER, 1969 ; LOUGHNAN, 1969 ; CARROLL, 1970.

6.2. GÉNÉRALITÉS SUR L'ALTÉRATION

6.2.1. Les agents de l'altération

Les agents de l'altération sont relativement peu nombreux et d'importance très inégale. On peut énumérer l'air, l'oxygène, l'eau, les agents biologiques. L'*air sec* est très peu actif. L'examen de ce qui se passe dans les déserts, en l'absence quasi-complète d'eau, montre qu'en dehors d'une usure mécanique due au choc de particules relativement fines, les minéraux de roches ne subissent que des altérations très modestes. L'*oxygène sec* n'est pas très efficace non plus. Les matériaux oxydables ne subissent, en l'absence d'eau, que des modifications mineures. En fait, dans ces deux cas, les minéraux des roches ne subissent que la désagrégation, c'est-à-dire, la séparation des minéraux entre eux et la réduction de la taille, sans modification chimique.

Les choses sont très différentes en présence d'*eau*. L'eau est l'agent d'altération par excellence. Elle agit tout d'abord par dissolution. Un certain nombre de substances comme le carbonate de calcium, le gypse peuvent être dissoutes ; d'autres, réputées peu solubles, comme la silice ou le quartz se dissolvent à leur tour, bien que très lentement. Il en résulte une concentration relative des produits non dissous. C'est d'ailleurs par l'intervention de solution que les synthèses ont le plus de chance de se produire. C'est encore en solution que les oxydations ont lieu grâce au transport de l'oxygène dissous.

Mais surtout, l'eau agit par les ions H^+ ou H_3O^+ qu'elle contient. Ce sont ces ions qui sont responsables du processus d'hydrolyse qui entraîne l'enlèvement de certains ions et l'accumulation d'autres. La dissolution de gaz carbonique en provenance de l'atmosphère ou de décomposition de matières organiques provoque une augmentation des ions H^+ . Le pH s'abaisse au-dessous de 6,0. Les modifications des matières organiques de l'horizon de surface amènent la mise en solution de produits organiques acides qui peuvent abaisser le pH jusqu'à 4,0 ; l'altération de sulfures en acide sulfurique peut provoquer un abaissement du pH à des valeurs encore plus faibles. L'éclatement des orages tropicaux est responsable de la formation d'acide nitrique qui, même en faible quantité, abaisse également le pH. Les échanges ioniques au niveau des racines et des membranes cellulaires fournissent également des protons. Les ions hydrogène ont pour effet de déplacer les ions alcalins et alcalinoterreux et de libérer des acides faibles (silicique ou carbonique, eux-mêmes solubles et facilement éliminés).

L'eau transporte, en solution, des substances organiques qui peuvent intervenir de diverses façons : par les nombreuses fonctions acide ou phénol, par leur pouvoir réducteur, par leur pouvoir complexant et chélatant. En raison du voisinage de plusieurs fonctions, certains métaux comme le fer et l'aluminium peuvent se trouver inclus dans des grosses molécules où ils n'ont plus leurs propriétés ioniques habituelles et peuvent subir des transports.

Les *micro-organismes* peuvent également être considérés comme des agents d'altération. Des auteurs soviétiques ont montré que des cultures de micro-organismes acidifiants ou alcalinisants pouvaient avoir lieu sur des minéraux tels que quartz, plagioclase, néphéline avec mise en solution de silice.

6.2.2. Les processus d'altération

Parmi les processus qui concernent les minéraux des roches, il en est deux qui intéressent directement les minéraux alumineux : l'hydrolyse et la chéluviation, et un autre qui exerce une influence indirecte mais non négligeable, l'oxydation.

Le processus d'oxydation ne touche pas directement l'aluminium mais le fer ferreux qui l'accompagne dans un très grand nombre de structures. Le fer ferreux est présent dans les pyroxènes, les amphiboles et les micas. Le passage de la forme ferreuse à la forme ferrique s'accompagne d'un changement de valence, donc d'une modification de la localisation des charges dans les minéraux. Cette oxydation qui résulte de l'action de l'oxygène dissous dans l'eau est un processus particulièrement efficace de l'altération. Elle se traduit par la précipitation et l'immobilisation du fer sous forme d'hydroxyde. Inversement, la réduction, le plus souvent par des produits organiques en l'absence d'oxygène dissous, du fer ferrique en ferreux se traduit par une exportation du fer. Dans un cas, la teneur absolue en alumine diminue, dans l'autre elle augmente notablement.

SWINDALE, JACKSON, 1956.
PEDRO, 1968.

Mais l'altération des silicates d'alumine est affaire des deux autres processus. SWINDALE et JACKSON ont proposé les termes de *soluviation* et de *chéluviation*, qui ont été repris récemment par PEDRO. Les silicates sont décomposés par hydrolyse. Dans un cas, les « débris » solubles sont déplacés par « éluviation ». Le fer et l'alumine peu solubles ne sont pas ou très peu enlevés. Ils s'accumulent sous forme de sesquioxides et de minéraux argileux. Dans le deuxième cas, par suite de la présence de produits chélatants, le fer et l'alumine peuvent être déplacés à leur tour. On a donc, dans les deux cas, une hydrolyse qui fractionne les minéraux ; l'exportation est influencée par les conditions du drainage et la présence ou non de produits chélatants.

LABROUE, 1971.

Mais dans certains cas on peut n'avoir à faire qu'à la *chélation* sans transport. Des substances organiques attaquent les minéraux primaires. Par suite de l'aérobiose estivale, la partie organique est détruite et l'aluminium précipite sous forme d'hydroxydes qui se combinent alors à des macromolécules insolubles. Il n'y a pas alors de migration, pas de podzolisation.

La *chéluviation* procède à l'enlèvement et au transport de produits ferrugineux ou alumineux sous l'influence de produits organiques. Ceci est une caractéristique des régions froides ou d'une végétation particulière. Il est difficile de dire, dès à présent, dans quelle mesure elle intervient dans les pays tropicaux.

L'*hydrolyse* est la décomposition d'un produit sous l'action de l'eau. Les silicates, sont constitués d'ions de bases fortes et d'un acide faible, l'acide silicique. Les ions sont libérés et entraînés dans les solutions, tandis que l'ion H^+ de l'eau s'unit au silicate pour former l'acide silicique.

Ce type de réaction n'est pas réversible. En fait, les silicates d'alumine donnent lieu à des réactions complexes dont on peut discuter. On essaiera d'en définir quelques unes dans le courant de ce texte.

En ce qui concerne les minéraux, il est bien évident que l'aluminium n'intervient pas seul, qu'il est entouré par d'autres ions dont le comportement n'est pas sans influencer le sien. Il s'agit de Si^{4+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ . Les structures dans lesquelles ces ions existent, résistent de façon très variée aux agents tendant à les détruire.

LOUGHNAN, 1962.

Les silicates sont, à quelques exceptions près, les minéraux primaires à altérer. Leur structure, en même temps que leur composition chimique, va jouer un rôle essentiel dans l'altération. La façon dont sont reliés entre eux les tétraèdres de silice commande, dans une large mesure, la résistance des minéraux à l'altération. Les orthosilicates, où les tétraèdres n'ont pas de point commun, sont parmi les plus faciles à altérer. Mais ces minéraux sont généralement dépourvus d'aluminium. Dans les pyroxènes et les amphiboles, les tétraèdres sont reliés par les sommets en constituant des chaînes simples ou doubles. Mais beaucoup de pyroxènes (comme l'hypersthène, le diopside, l'aegyrine), et d'amphiboles (comme l'antophyllite, la trémolite, l'actinote, la riebeckite) sont dépourvus d'alumine. Toutefois, les augites et les hornblendes contiennent des proportions modestes mais non négligeables d'aluminium, et sont assez faciles à altérer. Les minéraux phylliteux contiennent à peu près tous de l'aluminium. Les micas noirs sont peu alumineux (avec l'aluminium dans la couche tétraédrique) et très altérables par suite de l'abondance du fer ferreux et du magnésium. Les micas blancs, beaucoup plus riches en aluminium (présent dans les couches octaédrique et tétraédrique) sont beaucoup plus résistants. Dans la plupart des chlorites, riches en fer ferreux et magnésium, l'aluminium est présent dans la couche tétraédrique. L'altérabilité est encore élevée chez les feldspaths à réseau tridimensionnel, où l'aluminium est toujours en position tétraédrique. D'une manière générale, la solidité structurale de l'édifice réduit son altérabilité, mais cette règle n'est pas toujours respectée. Dans la famille des feldspaths, l'augmentation de la teneur en aluminium par substitution de silicium par de l'aluminium, se traduit par une augmentation des bases et une fragilité de la structure. C'est ainsi que le quartz est très résistant ; l'orthose qui correspond à la substitution de un silicium sur quatre par de l'aluminium est moins stable et la leucite qui correspond à la substitution de un aluminium sur trois silicium est encore moins stable.

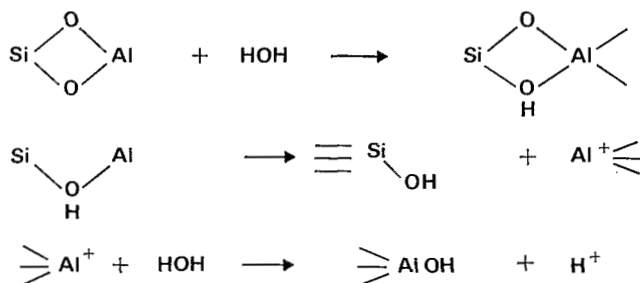
Au cours de l'hydrolyse, les bases alcalines et alcalino-terreuses sont généralement les premières touchées. Les produits formés sont très solubles et ne peuvent s'accumuler ; à moins qu'intervienne la carbonatation. Le fer ferreux est également un point faible de la structure, en raison de la facilité avec laquelle il s'oxyde en fer ferrique, qui s'hydrolyse en hydroxyde. Malgré les valences multiples que l'on connaît au titane, il est assez rare que ce métal puisse passer en solution au cours de l'altération. Toutefois, la réduction du titane à une valence inférieure à 4 a été envisagée par SHERMAN. De même GRAIG et LOUGHNAN ont proposé l'hypothèse d'hydrates $Ti(OH)_4$ mobiles.

L'enlèvement de la silice s'opère sous forme d'acide monomère : la solubilité de la silice amorphe a été sous-estimée pendant longtemps, mais l'on sait maintenant qu'elle est de l'ordre de 120 ppm en milieu neutre ou acide. Si la silice est soluble, elle est susceptible de réagir avec des métaux, seuls ou à plusieurs, pour former des minéraux argileux. Il est intéressant d'examiner comment silice et alumine se séparent des réseaux.

Un aluminium est relié aux silicium voisins par l'intermédiaire d'oxygène. La substitution de Si par Al entraîne la présence d'un ion alcalin lié au réseau par l'intermédiaire de l'oxygène. L'hydrolyse agit dans un premier temps en déplaçant l'ion basique et le remplaçant par un ion hydrogène et dans un deuxième temps en rompant la liaison $Al-O$ en fixant H^+ et OH^- à la surface des cristaux aux points de charge non satisfaits.

SHERMAN, 1952.

CRAIG et LOUGHNAN, 1964.



NICHOLS, 1963.

STILCHER et BACH, 1966.

Peu à peu, Al et Si sont complètement séparés et Al fixe un nombre croissant d'ions hydroxyles.

Un type d'explication relatif au départ de la silice au cours de l'altération et qui ne peut plus être retenu à l'heure actuelle est l'« hydrolyse alcaline ».

RAO, 1927.

Il est bien connu qu'au laboratoire, si on veut solubiliser la silice, il faut amener le pH à 9 ou 10 à l'aide d'une solution alcaline. Dans cette optique, si on traite une roche par une solution alcaline, on constate que beaucoup de silice est dissoute. On a cru pouvoir dire alors : « It is safe to conclude that the whole key to the process of laterization rests with the alkali carbonates ». De même, dans l'étude de la genèse des bauxites on a souvent fait appel à un milieu alcalin propre à dissoudre la silice des silicates associés au calcaire (1). Il n'est plus possible de retenir l'hypothèse du milieu alcalin favorable aux hydrolyses et permettant l'évacuation de la silice. Tout d'abord, on n'observe pas, dans les milieux naturels ces pH alcalins réputés favorables à cette hydrolyse. Il s'agit presque toujours de pH neutres ou acides et l'on sait maintenant que la solubilisation de la silice à ces pH est très efficace. Par ailleurs, lorsque le pH est très alcalin, c'est généralement par suite d'un drainage localement difficile ; les bases ne sont pas facilement éliminées, ni la silice, ce qui rend plus commode leur recombinaison pour former des minéraux argileux à deux couches de silice ou des zéolites. Par conséquent, l'hydrolyse alcaline est plutôt un frein à l'élimination de la silice ; alors que l'hydrolyse acide peut s'accompagner de son départ à peu près complet.

SCHOELLER, 1962.
 LAMOUROUX, 1972.
 BUCHINSKY, 1958a.

En fait, il faudrait atteindre un pH de 10 à 11 pour faire passer la silice à l'état d'ion silicique. Mais, du même coup, on aurait dissous l'alumine. La mesure du pH des eaux, au sortir des massifs calcaires, donne des valeurs de 7,0 à 8,5. L'éventualité de solutions alcalines susceptibles de favoriser la formation de bauxites ne paraît donc pas à retenir.

STEVENS et CARRON, 1948.

Le pH alcalin a été remis en honneur avec la notion de « pH d'abrasion » par STEVENS et CARRON. En broyant au mortier, dans l'eau, différents minéraux

(1) DE LAPPARENT, 1930 ; GEDEON, 1951 ; WOLFENDEN, 1961 ; BARDOSSY, 1962 ; PERINET, 1964.

purs, ces auteurs constatent une augmentation du pH, souvent importante. Ils considèrent que ces minéraux peuvent être assimilés aux sels d'un acide faible et de bases fortes. Dès le début de l'hydrolyse, celle-ci libère d'importantes quantités de bases qui élèvent le pH et provoquent la solubilisation de la silice. Les minéraux se classent de la manière suivante :

amphiboles et pyroxènes }	pH d'abrasion
feldspathoïdes, albite }	10 - 11
feldspaths, aegyrine, hypersthène, biotite	8 - 9
quartz, argiles muscovite	6 - 7

KELLER, 1958.

KELLER, de son côté, estime que si le pH est supérieur à 10, la silice et l'alumine peuvent être solubilisées ; s'il est compris entre 7 et 9,5, l'alumine est immobile avec formation d'hydroxyde et la silice mobile ; de 4,5 à 7,0 l'alumine et la silice peuvent donner de la kaolinite.

GRANT, 1969.

GRANT broie le sol, la zone d'altération et la roche sous-jacente et mesure le « pH d'abrasion ». Il obtient des valeurs qui sont d'autant plus faibles que le matériau est plus altéré. Plus le matériau est évolué moins il y a de bases fortes susceptibles de passer en solution dans le mortier.

On peut faire à la notion de « pH d'abrasion » une objection importante. Elle implique l'existence de systèmes fermés ou hyperconfinés rarement réalisés dans les sols. Ceux-ci sont, dans la plupart des cas, des systèmes ouverts, et dans ces systèmes ouverts, les pH sont acides, ou neutres, la silice est bien éliminée, et l'alumine s'accumule. Les systèmes fermés, alcalins, sont plutôt favorables au maintien de l'alumine et de la silice qu'on pensait mobiles dans ces conditions (1).

Par conséquent, il apparaît que les modalités de l'hydrolyse qui avaient été envisagées dans le passé, doivent tenir compte des observations accumulées sur le terrain et de la connaissance plus complète de la solubilité de certains produits. Ces conditions sont, lorsque le drainage est bien assuré, acides et très diluées. Elles permettent l'élimination des bases et de la silice, et tendent vers la synthèse des minéraux kaoliniques et des hydroxydes d'aluminium.

6.2.3. Les facteurs qui influencent l'altération

L'environnement agit sur les caractères de l'altération par le climat (pluie et température), par l'influence des nappes et par le temps. L'action des organismes vivants sera examinée au chapitre suivant.

L'importance du *climat* est bien connue et a été examinée en détail par de nombreux auteurs. Aussi, il n'est pas nécessaire de reprendre l'un après l'autre, tous les éléments du climat pour montrer leur influence sur l'altération.

La pluviométrie apporte l'eau nécessaire à l'hydrolyse et il est clair que plus cette pluviométrie est forte plus l'hydrolyse est importante. La température augmente les vitesses de réaction et l'on a indiqué depuis longtemps qu'une élévation de dix degrés augmente les vitesses de réaction de 2 à 3 fois. Par conséquent, dire que dans les régions chaudes et humides du globe l'alté-

(1) Les milieux modérément alcalins favorisent la formation de minéraux argileux à trois couches ou fibreux. Les milieux très alcalins conviennent à la formation de zéolites.

ration est beaucoup plus forte que dans les régions tempérées ou froides paraît très raisonnable.

JENNY, 1941.

STRAKHOV, 1967.

Des auteurs, comme JENNY, ont indiqué que la production d'argile à partir d'une même roche-mère était en relation étroite avec la température. STRAKHOV a produit un diagramme qui montre l'importance de l'altération sous les divers climats depuis le pôle jusqu'à l'Equateur. Il est reproduit dans les traités récents sur l'altération et est facilement accessible aux lecteurs occidentaux (fig. 24).

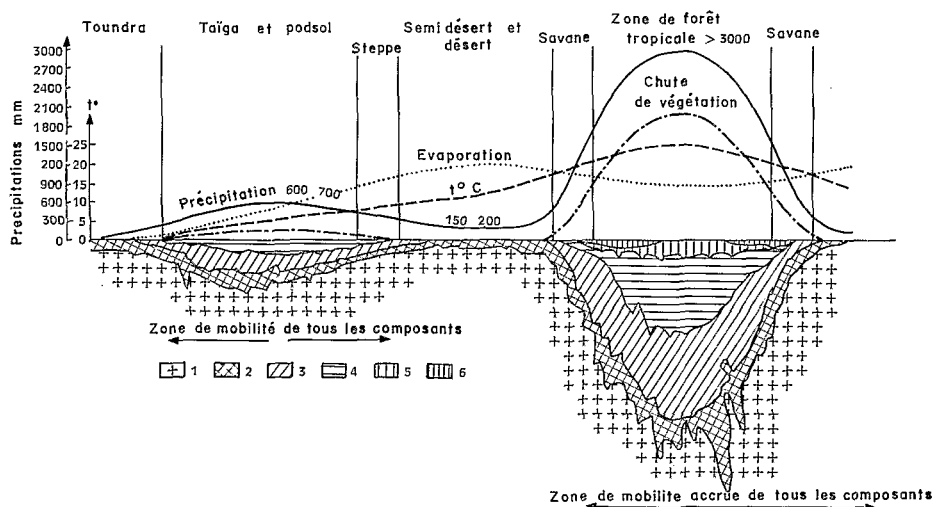


FIG. 24. — Esquisse de la formation de la croûte d'altération, dans les zones de calme tectonique (d'après STRAKHOV, 1967).

(1) roche inaltérée - (2) zone peu altérée - (3) zone à hydromica, montmorillonite, beidellite
(4) zone à kaolinite - (5) zone à alumine - (6) cui rasse ferro-alumineuse.

LOUGHNAN, 1969.

A ce tableau on peut associer des calculs qui montrent, en s'y appuyant sur le départ de la silice d'une roche silicatée, qu'en zone équatoriale l'altération doit être 7 à 14 fois plus rapide qu'en zone tempérée.

Cependant, ce diagramme et ces calculs doivent être considérés, non dans le seul contexte actuel, mais replacés dans une perspective beaucoup plus générale où tous les paramètres autres que pluie et température sont sensiblement identiques, ce qui n'est pas le cas. En effet, le facteur durée d'évolution est tout à fait différent dans le milieu tempéré et le milieu équatorial. On verra (chap. 8), que le temps qui s'est écoulé en milieu tempéré est très court (10 à 15 000 ans), tandis qu'en milieu équatorial, sans qu'on puisse le fixer avec beaucoup de précision, il se compte en dizaines de millions d'années.

De plus, comparer des précipitations de 3 750 mm en milieu équatorial (la valeur moyenne est beaucoup plus faible) avec 2-300 mm en milieu tempéré (la valeur moyenne est certainement plus élevée), accentue les différences au lieu de les situer à leur vraie valeur.

En se basant sur les calculs de STRAKHOV et en prenant une pluviométrie de 2 000 mm pour le milieu équatorial et 1 000 mm pour le milieu tropical, on aboutit à 550 et 1 125 ans respectivement comme temps nécessaire pour

LENEUF, 1959.

altérer 1 cm de roche. Rappelons que LENEUF avait obtenu, en Côte d'Ivoire, les chiffres de 50 000 ans en zone humide et 120 000 ans en zone tropicale pour altérer 1 m de granite. Les valeurs obtenues sont donc tout à fait comparables (1). Si l'on tient compte de la différence de température, un temps au moins trois fois plus long est nécessaire en zone tempérée qu'en zone tropicale et il faudra au moins six fois plus de temps, actuellement, pour aboutir à une même épaisseur d'altération en zone tempérée qu'en zone équatoriale.

Ceci nous donne pour la zone tempérée quelques centimètres tout au plus, pour les 15 000 dernières années. Si ce mode d'altération s'était exercé sans changement ni interruption, pendant par exemple cinq millions d'années, l'on aurait abouti à 10 m d'altération environ (tandis qu'en zone équatoriale, on doit aboutir à dix fois plus).

Par conséquent, si le mode de calcul proposé par STRAKHOV, est ramené à des valeurs plus conformes à celles que l'on observe tant dans le milieu tempéré qu'équatorial, on doit conclure : (a) que les sols formés sur les roches-mères en place, non déjà altérées et s'altérant seulement depuis la dernière déglaciation, seront extrêmement peu épais ; (b) que les sols formés à partir des matériaux glaciaires présenteront des minéraux très peu altérés, même si l'épaisseur du sol est plus importante ; (c) que les sols anté-glaciaires, si on les trouve, pourront présenter des altérations de plusieurs mètres d'épaisseur, à condition, bien entendu, que dans la zone tempérée actuelle des facteurs climatiques assez peu différents de ceux que nous connaissons actuellement aient pu se maintenir.

En fait, la comparaison des altérations de la zone équatoriale ne peut se faire valablement qu'avec celles, en zone tempérée, qui auraient pu traverser sans dégât les glaciations quaternaires. Il est donc assez hasardeux de vouloir comparer les altérations actuelles de ces deux zones, qui ont connu une histoire géologique tout à fait différente.

L'influence du facteur temps est ainsi étroitement liée à celle de l'histoire géologique du lieu. Les calculs présentés sont effectués en posant, par hypothèse, une certaine fixité dans le climat d'une région donnée du globe. Or, l'on sait qu'il n'en est rien et que les oscillations climatiques ont été dans le passé souvent importantes. L'on sait en Europe, comme en Amérique du Nord, que des périodes chaudes se sont intercalées entre les périodes glaciaires, que les périodes chaudes et humides ont laissé des traces dans le domaine de l'altération, difficilement interprétables dans le contexte actuel. En Afrique tropicale (Niger, Haute-Volta, Cameroun) des traces d'une aridité prononcée se retrouvent loin de la zone désertique actuelle et inversement sous des précipitations faibles, des altérations très épaisses témoignent de climats beaucoup plus humides qu'à l'heure actuelle.

CHATELIN, 1964, 1966, 1968.

En Afrique équatoriale, on observe également des caractéristiques pédologiques et géomorphologiques qui sont en faveur de climats moins pluvieux que ceux que l'on connaît maintenant.

Le *relief* tel qu'on l'observe aujourd'hui est un compromis entre les forces qui tendent à le créer (essentiellement la tectonique) et celles qui tendent à le détruire (l'érosion et l'altération). L'écorce terrestre a été plissée au cours de plusieurs orogénèses. Mais, les effets des premières sont, à l'except-

LAMOUROUX, 1972.

(1) Par une autre voie, LAMOUROUX a étudié l'altération des roches calcaires. Il a trouvé 3 à 5 000 ans pour 1 m de roche tendre, 10 à 20 000 ans pour 1 m de roche dure. Mais, il s'agit de dissolution et non d'hydrolyse.

tion de quelques zones comme l'Oural, complètement oblitérés. Seule la dernière, dont les effets se font encore sentir actuellement en certains points du globe, joue un rôle prédominant dans le relief marqué par des dénivellations importantes. De ces ensembles continus sur des millions de kilomètres carrés, il faut rapprocher les massifs volcaniques épars sur les continents et certaines îles également volcaniques des océans Atlantique, Pacifique et Indien. Enfin, il faut signaler, certaines zones particulières où l'écorce terrestre a été fortement fracturée et où des compartiments ont été soulevés et d'autres abaissés (Afrique orientale par exemple). Dans toutes ces zones, l'érosion est toujours importante, mais l'altération n'y perd jamais ses droits surtout si les conditions climatiques s'y prêtent. L'évacuation des produits solubles y est réalisée plus facilement qu'ailleurs et dans les zones très humides, il s'accumulera des hydroxydes en abondance.

Dans le reste du monde, prévaut un relief aux formes moins contrastées ; il s'agit des plateaux et des plaines. Globalement, elles ont un drainage moins bon que les zones précédentes. Elles sont sensibles aux effets du climat et plus spécialement à la répartition des pluies au cours de l'année. Les pluies bien réparties, même très abondantes, favorisent un couvert végétal dense et continu, l'érosion y est faible, l'altération peut être profonde, mais l'évacuation complète des produits est ralentie. Dans ces zones chaudes et humides se développe un micro-relief particulier dit multi-convexe. Une très forte inégalité des périodes humides et sèches, un allongement de la période sèche entraînent une moins bonne protection végétale et favorisent l'érosion au détriment de l'altération. Il se développe alors un micro-relief différent dit multi-concave. Dans tous les cas, l'aluminium est inclus dans des minéraux argileux. Dans les zones les plus humides du relief multi-convexe et les mieux drainantes du relief multi-concave les minéraux argileux à deux couches dominent. Dans les parties les moins bien drainantes du relief multi-concave, ce sont les minéraux argileux à trois couches qui abondent.

Cette schématisation, forcément simplifiée à l'excès, ne saurait faire oublier la multitude d'aspects particuliers que prend le relief. Mais, elle a essentiellement pour objet d'attirer l'attention sur son importance souvent négligée (comme celle du temps), dans l'altération des minéraux et des roches. C'est le relief qui règle l'évacuation des produits solubles et infléchit transformations et synthèses.

6.3. L'ALTÉRATION DE QUELQUES ROCHES

Il existe divers modes d'altération des roches dont on a évoqué les processus précédemment. On peut les diviser en deux groupes : l'altération physique ou plutôt désagrégation et l'altération chimique.

Au cours de la désagrégation, il y a conservation de l'aluminium, aussi n'en sera-t-il que brièvement question.

6.3.1. Les mécanismes de désagrégation sont fort nombreux et concernent plus particulièrement les régions arides puisque dans les régions humides, l'altération chimique est prépondérante (1). Les roches se débitent en blocs par le moyen de fentes qui peuvent être parallèles ou perpendiculaires à la surface du sol et qui sont liées à la

(1) Les régions humides connaissent aussi la désagrégation grâce au gel.

nature des roches. La présence de sels qui cristallisent à partir de solutions ; l'action de l'eau qui gèle dans certaines fractures ; l'action de l'alternance de chaud et froid ; l'influence des successions d'humectations et de dessiccations sont parmi les processus les plus souvent mis en cause. Mais on peut en invoquer bien d'autres ; toutefois, la présence d'aluminium ne provoque pas de comportement particulier. Ce fractionnement des roches prépare et facilite l'altération chimique.

MATHIEU et MONNET, 1970.

C'est l'altération physique qui peut être tenue pour responsable du transport dans l'atmosphère de poussières contenant de l'aluminium. En Côte d'Ivoire, des mesures ont été effectuées en savane et en forêt, sur les quantités d'alumine apportées par les pluies. Elles sont très faibles (6,8 γ /l en savane ; 5,2 en forêt à découvert). Les mesures faites sous la voûte forestière donnent 9,4 γ /l, indiquant que les feuilles doivent fournir de l'aluminium. Les teneurs sont plus élevées au début de la saison des pluies.

6.3.2. L'altération chimique est beaucoup plus importante sur les roches que la désagrégation et est en relation plus directe avec les minéraux alumineux.

Les roches sédimentaires constituent le point de départ de beaucoup de sols, en particulier dans les zones tempérée et méditerranéenne. Plusieurs méritent un examen, par exemple le loess, les tillites et les roches calcaires.

DOBOVOLSKIY, 1967.
FEHRENBACHER *et al.*, 1965.

Le loess est un matériau caractérisé par une granulométrie bien définie où dominant les limons. Son origine est assez controversée. Beaucoup d'auteurs le considèrent comme un produit de remaniement par le vent de dépôts d'origine glaciaire ou de dépôts marins côtiers découverts au moment des régressions qui se sont produites lors de l'extension des glaciers sur les continents. D'autres, les soviétiques en particulier, estiment que le loess a été déposé par les eaux. Quoiqu'il en soit, son contenu minéralogique est assez constant : quartz fin, calcaire et, comme minéraux argileux, chlorite, illite et montmorillonite. La kaolinite est rare ou absente. En raison de sa composition granulométrique, le loess est facilement traversé par les eaux de percolation. Si on note une migration fréquente du calcaire et de l'argile dans les sols dérivés de loess, la mise en évidence d'une véritable altération des minéraux argileux est assez difficile. Les examens détaillés qui ont été tentés sur les sols « gray-brown podzolic » ou les chernozem, ont conclu à une altération très modérée voire nulle (chap. 7 et 8).

Les tillites sont des matériaux très répandus en Amérique du Nord, ainsi qu'en URSS. Il s'agit de matériaux déposés directement par les glaciers et non triés. Ils sont observés dans les régions un peu plus proches des pôles que le loess, mais les conclusions qu'on peut faire quant à l'altération sont à peu près les mêmes : déplacement du calcaire et de l'argile, mais très peu de changements dans cette dernière. Ces deux types de roches sont abondamment représentées en zone tempérée, rarement ailleurs.

Les schistes sont des roches qui présentent un clivage très régulier et souvent accentué. Ils sont constitués de minéraux argileux comme la chlorite ou l'illite, de micas et de quartz très fin. L'orientation de la schistosité par rapport à la surface est importante pour l'altération. Si la schistosité est parallèle à la surface, l'altération est faible car, la pénétration de l'eau ne peut avoir lieu ; par contre, si elle est inclinée ou perpendiculaire à la surface, la pénétration de l'eau est facilitée et peut aller très loin. Mais elle est souvent irrégulière, certains lits mieux clivés que d'autres sont plus intensément et plus profondément altérés. Si la pénétration de l'eau est bien assurée, l'alté-

ration peut porter sur tous les constituants alumineux qui se comportent comme dans une autre roche. Mais si l'eau a des difficultés à s'éliminer, l'érosion est plus rapide que l'altération et les produits de celle-ci sont éliminés.

L'altération des *roches calcaires* (et calci-magnésiques) comporte inévitablement deux phases. L'une porte sur la dissolution des carbonates de calcium et (éventuellement pour les dolomies) de magnésium. L'autre, sur les impuretés de ces calcaires. Une littérature très abondante existe sur la dissolution des carbonates des calcaires. Rappelons que dans l'eau très pure le carbonate de calcium est très peu soluble, mais que la solubilité augmente dans de très notables proportions quand la température diminue et quand la teneur en gaz carbonique de l'eau augmente. Dans la zone intertropicale, la solubilité du carbonate de calcium ne paraît pas ralentie. Un calcaire peut être considéré comme une masse très poreuse car les diaclases et autres voies de pénétration de l'eau y sont fort nombreuses. Les résidus de cette dissolution sont entraînés en profondeur ou bien s'accumulent sur place. Ces résidus contenant fer, alumine et silice ainsi que quelques minéraux primaires peuvent alors subir une altération qui reflète les conditions climatiques et le drainage. PEDRO a essayé de savoir dans quel ordre s'effectuaient dissolution et altération, en soumettant des calcaires à un lessivage chaud. Il a conclu que dans le cas de calcaire tendre la dissolution s'effectuait d'abord tandis qu'avec un calcaire dur, l'altération pouvait être très rapide.

PEDRO, 1970.

Mais dans la nature les résultats obtenus ne sont pas exactement les mêmes. Les hydrolyses ne commencent que lorsque la dissolution du calcaire est achevée ; il faut même que la désaturation soit très avancée.

LAMOUROUX, 1972.

L'altération des produits silicatés associés au calcaire est examinée plus loin à propos de la genèse des bauxites (chap. 9).

L'altération des *roches grenues* est un des problèmes apparemment simples qui posent le plus de difficultés, car on observe diverses façons de s'altérer pour ces roches. C'est pour elles que les notions de « croûte ou zone d'altération » de « lithomarge » « saprolite » « d'arène », etc., ont dû être créés ou, du moins, s'appliquent le mieux. On peut considérer que les minéraux les plus fréquemment observés sont le quartz, des feldspaths (orthose, microcline, plagioclases), des micas (muscovite, biotite), et moins fréquemment amphiboles et pyroxènes. Le quartz est le plus abondant et résiste à l'altération plus que les autres. Il en résulte qu'il « dilue » les produits d'altération des autres minéraux tout en conservant une certaine cohésion à l'ensemble.

Le granite est très abondamment parcouru par des fentes ou diaclases (« joint » en anglais) qui permettent une pénétration très profonde de l'eau. Ces diaclases doivent être tenues pour responsables de l'inégalité de l'altération que l'on note dans les granites et roches métamorphiques voisines, sous toutes les latitudes. Dans la masse altérée, il subsiste souvent des « boules » de taille variable et au cœur sain. Le dégagement de ces boules par l'érosion se traduit par la formation de chaos et est tenu pour la cause de la formation des inselbergs, tors ou bornhardts qui parsèment les paysages tropicaux. De plus, la présence de boules abondantes ne doit pas faire penser que toute altération cesse au-dessous. Très souvent, des zones altérées très épaisses peuvent encore subsister en profondeur. Par contre, en zone équatoriale, une surface unie peut faire penser à une altération uniforme et profonde, alors que des masses rocheuses fraîches apparaîtront à faible profondeur. C'est à une pénétration irrégulière de l'eau par les innombrables diaclases affectant une surface de granite qu'on a attribué la forme particulière du relief, en « demi-oranges » des pays équatoriaux où l'on parle aussi de surfaces « multiconvexes ».

OLLIER, 1960.

HURAU, 1967.

La nature des produits résultant de l'altération des différents minéraux est très variable suivant les lieux. On connaît dans certains pays nordiques des surfaces granitiques lisses et striées par les glaciers où l'altération est à peine commencée. Ailleurs, l'altération a encore peu progressé, mais a permis aux différents minéraux de se détacher les uns des autres sans trop de difficulté, sans que l'altération ait été importante. Les feldspaths sont durs et ont même encore parfois des arêtes tranchantes. Ces matériaux dénommés « arènes » sont observés en zone tropicale sèche ou en zone tempérée. Mais, très souvent, tout ce qui est altérable a subi des transformations. Les minéraux ont conservé leurs formes, ont perdu toute dureté, et ont même changé de couleur. Les quartz sont parfois pulvérulents; les feldspaths blancs; les minéraux ferromagnésiens rouges ou jaunes; les micas blancs sont souvent les seuls identifiables. L'ensemble de la croûte conserve sa structure et la disposition et la forme des minéraux sont presque toujours reconnaissables. Le sort subi par les différents minéraux varie, bien entendu, avec la situation et l'histoire du lieu; les modifications qu'ils ont pu subir sont examinées plus loin.

Une autre catégorie de roches, dont l'intérêt est grand du point de vue de l'altération, est constituée par les *roches volcaniques basiques*. Leur texture est microlitique avec une phase vitreuse souvent importante et elles sont riches en chaux, magnésie et fer tandis que le quartz est absent.

Contrairement aux roches grenues, l'épaisseur des altérations est presque toujours assez faible: quelques mètres, au lieu de plusieurs dizaines. L'altération en boules est très fréquente, comme pour le granite. Ces boules sont très souvent entourées d'écailles épaisses d'un ou deux centimètres. Il peut subsister des noyaux à peu près intacts au sein d'une masse complètement altérée. Assez fréquemment, en milieu équatorial ou tropical humide on observe, tout contre la roche saine, une couche mince poreuse, généralement de couleur jaunâtre ou brune, appelée « pain d'épice » dans laquelle l'élimination des bases et d'une grande partie de la silice est achevée. En général, en raison de la petitesse des cristaux, l'aspect moucheté ou bariolé des altérations de granites est absent et on passe à un saprolite coloré assez uniformément. Mais il existe des cas de saprolite moucheté lorsque les phénocristaux sont particulièrement abondants et grands.

Le contenu minéralogique de ces altérations est variable et dépend des divers facteurs de l'environnement, ainsi que de la nature des minéraux de la roche-mère. Il n'en est pas de même, en général, de la dernière catégorie de roches envisagée ici, les *cedres volcaniques*, dans lesquelles la partie vitreuse est particulièrement importante tandis que la fraction cristallisée est peu abondante. Lors de l'altération de ces matériaux on voit apparaître en abondance des produits amorphes fortement hydratés, les allophanes dont l'évolution ultérieure aboutit à des minéraux argileux du groupe halloysite et à de la gibbsite. Aux Hawaï, l'altération du verre volcanique en allophane se fait en passant par l'intermédiaire de la palagonite (1). Une hydrolyse rapide des produits vitreux doit être à l'origine de ces produits allophaniques dont on pense qu'ils ne se maintiennent que grâce à un taux d'humidité élevée. Aux Antilles (Saint-Vincent), on a pu montrer que l'altération du verre est très rapide. En quatre mille ans, l'halloysite, incorporée à un sol jaune ou jaune-brun, est obtenue sans qu'on note d'intermédiaire allophanique. Toute-

LACROIX, 1913, 1926.
LAJOINIE et BONIFAS, 1961.

KANNO, 1956.

PECROT *et al.*, 1962.
BATES, 1960.

HAY, 1960.

(1) Produit vert sombre de dévitrification de verre basaltique.

AOMINE et WADA, 1962.

fois, des minéraux comme l'augite, anorthite ou olivine ne sont que très faiblement altérés, dans le même temps. Une différence très nette dans l'altérabilité des verres volcaniques par rapport aux produits cristallisés a également été reconnue au Japon où la séquence d'altérabilité décroissante suivante a été proposée :

verre volcanique > andésine-labrador > hypersthène-augite > magnétite.

PEDRO, 1968.

Dans le Massif Central (Puy de la Vache), l'étude de l'altération des cendres volcaniques montre que celles-ci s'altèrent beaucoup plus vite que les roches cristallisées, même basiques. On constate une baisse du rapport silice/alumine, mais une constance du rapport silice/bases. Cela n'est pas sans rappeler l'altération des sols des pays chauds et humides.

6.4. LES ZONES D'ALTÉRATION

6.4.1. Définitions sur les zones d'altération

FLACH, CADY et NETTLETON, 1968.

L'altération chimique a été observée dans de très nombreux pays du monde sur des roches très variées. Les quelques exemples donnés ci-après concernent des observations faites entre la roche saine et l'horizon (B) où s'est déjà effectuée la pédoplasation (1). Cette zone a reçu de nombreux noms dont on rappelle ici que « croûte d'altération », « lithomarge », « roche pourrie », « saprolite », « weathering crust » sont parmi les plus employés.

LACROIX, 1911.

GERASIMOV et ROMASHKEVITCH, 1967.

La forme la plus courante est l'altération à structure conservée. Les minéraux sont à leur place sans avoir été dérangés. LACROIX écrit, qu'aux îles de Los (Guinée), « la syénite se transforme en une argile blanche occupant la place des feldspaths alors que les produits rouges épigénisent les minéraux ferromagnésiens ». En Géorgie occidentale, GERASIMOV et ROMASHKEVITCH écrivent que « la croûte d'altération est profondément altérée bien que conservant la texture de la roche dure, avec une couleur irrégulière jaune-rouge ». Dans toute la zone chaude et humide du globe, ce mode d'altération est très largement répandu. Les roches plutoniques et métamorphiques s'y prêtent bien ; on a pu étudier de véritables « profils d'altération » où sont distinguées plusieurs zones.

ROMASHKEVICH, 1964.

Les différences entre la « croûte d'altération » et les « couches actives du sol » sont données par ROMASHKEVICH qui précise que dans la première, il y a conservation des formes des minéraux qui deviennent poreux, tandis que dans la deuxième, il y a perte de la structure de la roche, avec dispersion et microstructure différente.

J. de LAPPARENT, 1909.

J. DE LAPPARENT avait distingué deux zones. La première, la plus profonde, est la zone de cimentation. La roche y est apparemment intacte ; elle a conservé son aspect extérieur et sa dureté. Mais il y apparaît des minéraux nouveaux : la séricite, la pinite, la chlorite, la gigantolithe. Les solutions y circulent lentement, l'hydrolyse est débutante. La seconde, supérieure, est

(1) Cf. chapitre 7.

LELONG et MILLOT, 1966.

caractérisée par la microdivision des minéraux, leur désagrégation ; les solutions circulent rapidement, les hydrolyses y sont intenses.

Plus tard LELONG et MILLOT, distinguent trois zones : l'inférieure est celle de cimentation ; la zone moyenne ou « zone de départ » est celle de la désagrégation de la roche, de la perte de cohérence, des hydrolyses, des transformations et néoformations ; pour terminer, au sommet, la zone d'altération superficielle, zone de pédogénèse proprement dite.

Il importe de mettre l'accent, dès maintenant, sur les deux parties distinctes que l'on peut mettre en évidence dans les profils. A la base de ceux-ci, la zone d'altération, désignée généralement par la lettre C, où les minéraux de la roche ont subi des modifications importantes, mais sans que les minéraux nouveaux subissent de réorganisation. Cette zone reflète les effets du climat et du temps. A la partie supérieure une zone désignée parfois par le terme de « solum » rassemble les horizons B et A. Elle est d'origine plus bioclimatique que C. C'est dans les matériaux fournis par l'horizon précédent que s'effectuent les autres processus pédogénétiques.

BERRY et RUXTON, 1959.

Avec BERRY et RUXTON apparaît un concept un peu différent de celui du degré de développement de l'altération où il est tenu compte de la quantité de matière altérée à côté des produits inaltérés.

C'est ainsi qu'à Hong-Kong sur granite, ces auteurs distinguent quatre zones :

Zone I 10 m sable argileux brun-rougeâtre,

Zone II 35 m sable limoneux, pâle, résidus de roches représentant moins de 50 % de la masse,

Zone III 8 m débris grossiers, avec plus de 50 % de débris de roche,

Zone IV 8 m roche massive faiblement altérée.

HAANTJENS et BLEEKER, 1970.

D'autres ont, par la suite, attiré également l'attention sur cette notion de degré d'altération, basé sur les quantités relatives de matériaux altérés et non altérés. L'altération peut toujours laisser intactes des masses de roches en forme de boules plus ou moins grosses. Ces boules peuvent avoir la même composition que la roche qui s'est altérée, mais souvent il s'agit de masses d'un grain plus fin ou alors d'une composition un peu différente ce qui explique une vitesse d'altération différente.

LACROIX, 1913.

Un autre mode d'altération est celui qui a été décrit par LACROIX également en Guinée sous le nom de « pain d'épice ». La zone en contact avec la roche non décomposée possède un aspect carié qui permet cependant de reconnaître tous les détails de la roche originelle. Cette altération est généralement très peu épaisse et intéresse souvent quelques centimètres seulement. Elle caractérise les roches à grain fin, basiques comme les dunités, les basaltes, les charnockites. De nombreux exemples ont été donnés en Guinée au Congo et dans bien d'autres pays.

BONIFAS, 1959.

LAJOINIE et BONIFAS, 1971.

NOVIKOFF, 1969.

Du point de vue chimique, le pain d'épice correspond à une altération très poussée. Certains minéraux, lors de l'observation en lame mince ont totalement disparu. Certains minéraux alumineux ou ferromagnésiens sont altérés en gibbsite ou en hydroxydes de fer.

L'étude de la nature et la répartition des zones d'altération a beaucoup attiré les pédologues, en particulier les pédologues russes.

6.4.2. Quelques exemples de zones d'altérations

Dès le début de la pédologie, il fut reconnu par DOKUCHAEV que l'altération dépendait des facteurs de l'environnement. Auparavant, des naturalistes illustres, comme HUMBOLDT, ne voyaient pas de relation entre les produits de la croûte terrestre et les facteurs géographiques. Ce n'est qu'avec les travaux de DOKUCHAEV que des relations précises entre les matériaux de l'altération et l'environnement furent établies ; mais des explications assez diverses furent présentées par différents auteurs surtout russes, qui ont étudié ce problème.

VERNADZKY, 1938.

VERNADZKY donnait, dans le phénomène d'altération, la primauté aux actions biologiques en qui il voyait les responsables non seulement de la formation des minéraux argileux, mais encore de la séparation de la silice de l'alumine (essentiellement sous l'influence des diatomées). POLYNOV a envisagé, lui aussi, que les plantes, après absorption de silice et d'alumine, contribuaient à la formation des minéraux argileux. Mais il est difficile d'admettre que les minéraux argileux, formés à la base des profils de sols ferrallitiques, épais de plusieurs dizaines de mètres, aient une telle origine.

POLYNOV, 1935.

POLYNOV, 1934, 1935.

FRIDLAND, 1970.

La notion de « croûte d'altération » (1) prend toute son importance avec les travaux de POLYNOV, puis avec les travaux des pédologues soviétiques. FRIDLAND regrette que des sens différents de cette expression apparaissent dans les diverses publications. Il cite une des plus récentes, celle de GINZBURG (2) : « Les produits de décomposition et de lessivage, formés par l'altération de n'importe quelle roche constituent une croûte d'altération. Si les matériaux demeurent sur le site du matériau originel, ils constitueront une croûte d'altération résiduelle ; s'ils sont redistribués par les eaux ou les organismes, il s'agit d'une croûte d'altération redéposée ». Des subdivisions plus détaillées sont apportées par POLYNOV lui-même et sont données plus loin. Les équivalents des littératures anglo-saxonne et française ont été donnés précédemment.

Des différences très grandes sont apparues dans le rôle que devaient avoir les croûtes d'altération dans la genèse des sols. Pour les uns, elles subissent l'influence déterminante des climats ; pour les autres, elles ne sont que des stades dans une succession évolutive.

NATURE DE LA CROUTE D'ALTÉRATION	ZONE BIOCLIMATIQUE	NATURE DES PRODUITS
Lithogénique	Zone polaire	Débris grossiers d'altération physique
H, Si, Al	Zone tempérée forestée	Argiles, limons non saturés
Ca, Si, Al	Zone tempérée steppe	Loess, limons loessiques carbonatés
Ca, Na, S, Al	Zone subtropicale désertique	Calcaire, gypse, sels solubles
Fe, Si, Al	Zone subtropicale humide	Aluminosilicate + hydroxyde de fer
Fe, Al	Zone tropicale	Hydroxydes de fer et aluminium

TABLEAU 9. — Relation entre la croûte d'altération et la zone bioclimatique (VILENSKY, 1957).

(1) Traduction littérale de l'anglais « weathering crust ». POLYNOV, 1935 ; traduction MUIR.

(2) Cité par FRIDLAND, 1970.

VILENSKY, 1957.

PERELMAN, 1967.

PEDRO, 1966, 1967, 1968.

PEDRO, JAMAGNE et BEGON, 1969.

HARRASSOWITZ, 1926.

Les premiers auteurs comme DOKUCHAEV, GLINKA ou GARRASOVITS considéraient que la croûte d'altération subissait une influence déterminante du climat. Les auteurs suivants, comme VILENSKY, établissent une liaison étroite entre la croûte d'altération et la zone bioclimatique, et du même coup avec les sols. PERELMAN, insiste particulièrement sur la nature des processus physico-chimiques qui déterminent la croûte d'altération et différencie très nettement les milieux oxydants des milieux réducteurs. Il distingue ainsi l'oxydation des sulfures en sulfates, des processus acides, le processus chloro-sulfatique, le processus sodique en milieu oxydant, et le processus de formation de gley en milieu réducteur. Mais tous ces processus sont étroitement liés à la notion de zonalité et influencés par le climat qui détermine de manière spectaculaire sols et croûtes d'altération dans les parties européenne et asiatique de l'U.R.S.S.

Une tentative récente est celle de PEDRO reprise par PEDRO *et al.* Le classement des zones d'altération ne tient compte que de la silice, de l'alumine et du fer. Il ne fait intervenir ni le carbonate de calcium, ni les sels plus solubles. PEDRO, reprenant certains termes de la terminologie présentée antérieurement par HARRASSOWITZ, distingue quatre types zonaux d'altération : « allitisation » (accumulation d'hydroxydes seuls), « monosiallisation » (accumulation de minéraux kaoliniques), « hémisiallisation » (accumulation de produits allophaniques), « bisiallisation » (accumulation d'illite, vermiculite et montmorillonite), « podzolisation » (accumulation de silice seule). Ces types sont considérés comme zonaux par PEDRO *et al.* et sont mis en relation avec de grands ensembles bioclimatiques. Une esquisse géographique est également présentée.

Une approche assez différente du problème est celle de POLYNOV. Le temps joue un rôle essentiel, tandis que les facteurs bioclimatiques ont un rôle moins important. Le climat a un effet significatif sur l'intensité des processus mais ne change pas la tendance générale. La croûte d'altération a un sens très large puisque l'auteur y inclut les alluvions et les sédiments non consolidés. Elle est sous-jacente au sol et résulte de l'action des solutions qui l'ont traversé. Elle n'est pas sous l'influence directe de la végétation, car elle n'est pas pénétrée par le système racinaire. POLYNOV distingue deux sortes de croûtes d'altération, l'une est résiduelle ou éluvium, l'autre est une croûte d'altération d'accumulation.

Dans la première catégorie, il faut distinguer :

- (1) les débris produits par l'altération mécanique ;
- (2) les produits d'où les constituants les plus mobiles sont partis (chlore et soufre) tandis qu'il y a enrichissement en carbonate de calcium ;
- (3) une croûte siallitique saturée. S'il y a perte de chlore et soufre, il y a aussi départ de carbonate de calcium, tandis que le complexe reste saturé en calcium ;
- (4) la croûte siallitique désaturée présente déjà de l'hydrogène à la place du calcium ;
- (5) le dernier stade est représenté par la croûte allitique, d'où beaucoup de silice a été perdue.

La deuxième catégorie d'accumulation comporte trois croûtes d'altération :

- (1) chlorure-sulfatée ;
- (2) d'accumulation de carbonate de calcium ;
- (3) d'accumulation siallitique.

POLYNOV considère tous ces systèmes comme solidaires et constituant des étapes d'un processus unique, tandis que de nombreux auteurs les considèrent comme indépendants et directement liés à des conditions climatiques spécifiques, qui agissent sur l'intensité des phénomènes.

FRIDLAND, 1970.

FRIDLAND, considérant les positions « zonales » du premier groupe d'auteurs et « stadiale » de POLYNOV, tente une synthèse qu'il qualifie de « zonale-stadiale ». Il envisage les principales zones de sols dans trois types de régions climatiques : humide (chaude ou froide), tempérée humide et aride. A l'intérieur de chaque zone de sol, il fait intervenir le facteur temps en distinguant trois matériaux originels qualifiés de « peu évolué », « évolué », et « superévolué » (1).

FRIDLAND pense que les altérations ne peuvent être les mêmes dans les différentes zones climatiques, mais que dans une même zone, différents stades sont possibles. On peut également observer divers stades dans un même profil. D'une manière générale, un climat chaud et sec donne lieu à la formation d'une croûte d'altération saline, calcaire, saturée avec beaucoup de minéraux primaires tandis qu'une zone à climat chaud et humide aboutit à la formation d'hydroxydes et de kaolinite. Certes, l'influence du drainage, du relief, de l'aération, de la roche-mère sont possibles. Mais les premiers facteurs n'apparaissent pas dans le schéma et seuls les matériaux très quartzeux font l'objet d'un classement particulier. Enfin, il est possible de trouver des croûtes d'altération fossiles qui se comportent alors comme des matériaux originels nouveaux.

6.4.3. Caractérisation numérique du type d'altération

Il semble que le mode le plus ancien que l'on connaisse pour caractériser l'altération est le calcul du rapport silice/alumine. Ce rapport désigné par Ki ou Sa, est obtenu en faisant le quotient du nombre de molécules d'alumine et de silice.

HARRASOWITZ, 1926.

Ce rapport que l'on doit à HARRASOWITZ a été, et demeure particulièrement précieux, dans l'étude des sols des régions chaudes et humides du globe. En fait, il s'applique très bien aux sols qui renferment des minéraux kaolinitiques avec ou sans hydroxydes. La présence d'hydroxydes se traduit par un abaissement du rapport au-dessous de la valeur 2,0. Une valeur supérieure à 2,0 traduit la présence, à côté de la kaolinite, de minéraux argileux plus riches en silice. Mais, aucune valeur fixe ne peut être retenue comme référence, en raison des substitutions dans les couches tétraédriques et octaédriques des minéraux argileux 2/1. On calcule également très souvent le rapport Saf ou SiO_2/R_2O_3 où R_2O_3 représente la somme des molécules d'hydroxydes (Al_2O_3 et Fe_2O_3). Les chiffres obtenus ne sont, en valeur absolue, d'aucun intérêt, car contrairement au rapport précédent, on ne peut le comparer à rien de défini. Aucun

GLANGEAUD, 1942.

(1) Traduction proposée pour : immature, mature et supermature.

constituant, ou groupe de constituants connus ne présentant un rapport fixe. Toutefois, ce rapport peut être utilisé pour comparer des échantillons entre eux, à l'intérieur d'un même profil ou pour comparer un niveau à l'intérieur d'une zone d'altération à une roche-mère.

PEDRO, 1966.

Pour PEDRO, c'est d'une part la silice qui est l'élément dynamique et d'autre part, les éléments exportés en solution qui caractérisent le mieux la dynamique de l'altération. Chaque roche est caractérisée par un rapport R tel que :

$$R = \frac{\text{Silice combinée}}{\text{Bases}}.$$

En cas d'altération complète, le rapport L silice éliminée/bases éliminées tend vers R. Si L est supérieur à R, la silice s'évacue plus vite que les bases et l'on tend vers la formation d'hydroxydes seuls ; si L est inférieur à R, la silice s'élimine moins vite que les bases et l'on tend à la formation de minéraux argileux, et il est important de savoir si on a affaire à une argile 2/1 ou 1/1.

Dans le cas où il y a kaolinitisation seulement, l'alumine qui est considérée comme intégralement maintenue correspond à 2 silice, par conséquent la valeur LK correspond à :

$$LK = \frac{\text{SiO}_2 - 2 \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Bases}}.$$

Il y a donc kaolinitisation dans le cas où la valeur de L obtenue à partir des eaux de drainage est située entre LK et R ; si L est inférieur à LK on se trouve dans le domaine de formation de phyllites 2/1. Le calcul fondé sur les résultats fournis par de nombreuses roches, montre que la valeur moyenne de $LK = 0,64 R$.

Par conséquent, les cas suivants peuvent se produire :

- (1) Si $L > R$, la silice s'évacue plus vite que les bases et on assiste au départ de la totalité de la silice, tandis que les hydroxydes s'accumulent.
- (2) Si $0,64 R \leq L < R$, c'est le domaine de formation des phyllites 1/1
- (3) Si $L < 0,64 R$, c'est le domaine de formation des phyllites 2/1.

TARDY, 1969.

Par la suite, TARDY, utilisant les nombreuses analyses d'eau dont il disposait dans différentes régions du monde, a proposé une méthode de calcul fondée sur l'équivalence qui existe, dans un feldspath (ou un mélange de feldspaths) entre l'aluminium et les bases. A la fin de l'altération, les bases et une partie de la silice sont évacuées, une partie de la silice est fixée par l'alumine, la totalité de l'alumine est fixée. Le rapport silice/alumine peut se calculer en tenant compte uniquement de la connaissance des eaux des nappes ou de source.

$$\frac{\text{SiO}_2(\text{fix})}{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{fix})} = \frac{6 \text{K}_2\text{O}(\text{ev}) + 6 \text{Na}_2\text{O}(\text{ev}) + 2 \text{CaO}(\text{ev}) - \text{SiO}_2(\text{ev})}{\text{K}_2\text{O}(\text{ev}) + \text{Na}_2\text{O}(\text{ev}) + \text{CaO}(\text{ev})} = \text{RE}.$$

Ce calcul est valable pour une roche acide où la muscovite comme le quartz sont considérés comme inaltérables, en première approximation.

Avec des roches basiques, il faut tenir compte du magnésium et du calcium qui ne sont pas liés à la silice dans les mêmes proportions. On obtient :

$$\frac{\text{SiO}_2(\text{fix})}{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{fix})} = \frac{6 \text{K}_2\text{O}(\text{ev}) + 6 \text{Na}_2\text{O}(\text{ev}) + 1,53 \text{CaO}(\text{ev}) + \text{MgO}(\text{ev}) - \text{SiO}_2(\text{ev})}{\text{K}_2\text{O}(\text{ev}) + \text{Na}_2\text{O}(\text{ev}) + 0,52 \text{CaO}(\text{ev})}$$

Les résultats obtenus par ces différentes méthodes en des points très éloignés les uns des autres sont assez concordants avec ceux que l'on obtient en examinant directement les constituants minéraux obtenus par altération.

PEDRO, 1968.

L'ensemble des résultats permet de classer les produits de l'altération en fonction d'un certain nombre de zones géographiques (PEDRO). Mais il est essentiel d'observer dès maintenant qu'une incertitude règne en ce qui concerne la qualité du drainage (qui permet ou non la réutilisation de certains ions pour des synthèses nouvelles) ou bien en ce qui concerne l'âge (on ne sait pas avec certitude si tout au long de l'altération les minéraux évoluent de la même façon).

RUXTON, 1968.

De son côté, RUXTON propose deux index : le « weathering potential index » (WPI) et le « product index » (PI).

$$\text{WPI} = \frac{100 (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} - \text{H}_2\text{O}^+)}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{TiO}_2 + \text{bases}}$$

$$\text{PI} = \frac{100 \text{SiO}_2}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{TiO}_2}.$$

Une diminution de WPI indique une diminution des cations mobiles et une augmentation de l'eau de constitution. Une diminution de PI indique une diminution de la silice.

6.5. CONCLUSIONS

L'examen des diverses opinions présentées par les auteurs ayant étudié le problème des zones d'altération fait apparaître qu'il y a une certaine unité de vue chez beaucoup d'entre eux sur les relations entre les facteurs bioclimatiques et les zones d'altération et leur contenu.

Tout d'abord, les accumulations de sels solubles (chlorures et sulfates) et même peu solubles (carbonates de calcium), ne sont qu'indirectement liées aux produits alumineux. Elles n'apparaissent que dans les climats arides, chauds ou froids. Mais dans les zones à pluie modérée, chaude ou froide, ce sont les minéraux argileux à trois couches qui dominent. Dans une vaste portion du globe, correspondant au milieu tempéré et à une partie du milieu tropical, c'est la « bisiallitisatation » qui est la règle. Lorsque les climats sont chauds et humides, ce sont, en fait, les minéraux kaolinitiques qui dominent ; la monosiallitisatation l'emporte de très loin sur l'hémisiallitisatation et l'allitisatation. Cette dernière peut prendre localement de l'importance mais nécessite que le facteur temps soit particulièrement long et le drainage excellent. L'aluminium étant présent dans presque toutes les roches-mères, bisiallitisatation et monosiallitisatation

tion se partagent pratiquement le monde, en dehors de la zone désertique, tandis que l'hémisiallisation et l'allitisation n'en occupent que de petites zones discontinues. De très rares exceptions concernent les sols sans aluminium. Il s'agit de sols dérivés de roches très riches en quartz (grès et quartzites) et de ceux dérivés de péridotites (à olivine et pyroxènes).

Cette façon de voir n'est pas partagée par POLYNOV dans sa série de croûtes d'altération résiduelles. La solidarité de ses cinq unités ne peut être due qu'au temps qui vient s'ajouter aux facteurs climatiques. L'importance sans doute excessive, attribuée aux derniers facteurs, provient du fait que dans la comparaison de l'altération dans les régions tempérées humides et équatoriales (par exemple), on n'a pas assez tenu compte du facteur temps. Dans le cas des régions tempérées, l'altération n'a vraiment commencé qu'après les dernières glaciations, alors qu'elle n'avait guère cessé près de l'Equateur. De plus, dans le premier cas, la grande jeunesse des sols fait que l'altération est très faible et facilement obscurcie par un développement souvent marqué de la différenciation pédologique ; dans le deuxième, la séparation entre zone de différenciation pédologique proprement dite et zone d'altération est au contraire très nette. L'introduction par FRIDLAND du facteur temps dans le classement des zones d'altération constitue, à n'en pas douter, un gros progrès.

Cependant, le facteur drainage est lui aussi particulièrement important. Il existe de très nombreux travaux qui insistent sur le fait que dans une même zone climatique, sur la même roche-mère, des conditions de drainage variées peuvent faire apparaître des produits minéraux très différents. A l'extrême, et pour donner une vue très saisissante de ce point de vue, il n'est que de se rappeler l'exemple donné par SHERMAN et UEHARA. Un bloc de basalte porte une écaïlle d'altération : à la partie supérieure et sur les bords, le drainage est bon, seule est présente la kaolinite ; sous le bloc, le drainage est médiocre, on voit apparaître de la montmorillonite. On a donc, sur un très petit espace, une distribution de matériaux qui est uniquement fonction du drainage. A une autre échelle et sous un climat identique, on peut rappeler l'altération des basaltes en Inde péninsulaire et sur les hauts-plateaux Éthiopiens. Lorsque la topographie est accidentée et le drainage bon, l'altération donne des minéraux de type kaolinique dominant. Sur les zones planes à drainage médiocre, la montmorillonite devient le minéral principal.

Pour essayer de conclure sur ce problème ardu des zones d'altération, il apparaît utile de rappeler que l'altération est le résultat, en ce qui concerne les produits alumineux, de l'intervention à des degrés divers :

— de l'*hydrolyse* qui modifie ou bouleverse profondément les structures existantes. Cette hydrolyse est, dans une large mesure, conditionnée par les facteurs climatiques ;

— du *drainage* qui commande à l'oxydo-réduction, à l'évacuation (ou non) des produits de l'hydrolyse et à la recombinaison de certains de ces produits.

C'est ce couple hydrolyse-drainage, agissant pendant un temps variable, qui va déterminer la nature des espèces minérales et l'aspect général de la zone d'altération. La grande diversité des voies possibles affecte considérablement les métaux alcalins et alcalino-terreux, la silice et le fer, mais ce n'est guère le cas pour l'aluminium. Héritage, transformation, synthèses aboutissent à des allophanes, minéraux argileux, hydroxydes. Un peu d'aluminium peut être perdu au début de l'hydrolyse lorsque le pH est supérieur à 9 ou bien si

SHERMAN et UEHARA, 1956.

HENDRICKS et WHITTIG, 1968.

le pH s'abaisse au-dessous de 5, ou encore si un contact important avec des chélates a lieu. Il semble bien que la très grande majorité du métal reste en place et à peu de chose près, l'aluminium des minéraux primaires se retrouve dans la zone d'altération.

Mais les produits de cette zone vont être l'objet de modifications lorsqu'ils seront soumis aux processus de différenciation pédologique. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

Altération des minéraux alumineux

7.1. GÉNÉRALITÉS SUR L'ALTÉRATION DES MINÉRAUX ALUMINEUX

L'altération des minéraux alumineux s'effectue avant tout par intervention des ions H^+ et OH^- contenus dans l'eau. On ne peut guère, en effet, invoquer pour l'aluminium les variations du potentiel redox comme pour le fer ou le manganèse. L'aluminium ne possède que la seule valence 3 ; par conséquent toute corrélation dans ce domaine ne peut être que fortuite.

L'action de l'eau, par son pouvoir solvant, est réduite. Les hydroxydes d'aluminium ne présentent qu'une solubilité extrêmement faible aux pH usuels du sol : le produit de solubilité de la gibbsite est voisin de 10^{-35} avec une solubilité réelle de 10^{-8} mol/l. Par conséquent, il apparaît peu probable que cette solubilité puisse influencer notablement la concentration de l'hydroxyde dans un sol. La solubilité des minéraux primaires et secondaires est également fort réduite.

L'action de l'eau par hydratation au cours de la transformation est également peu importante. L'hydratation des minéraux anhydres, dans un sol ou la fixation d'eau par un monohydrate en trihydrate est peu probable. Si l'on peut très bien envisager la transformation de gibbsite en boehmite, l'inverse apparaît difficile dans les conditions du sol. Par contre, la fixation d'eau au cours de la synthèse de minéraux argileux ou d'hydroxydes est importante.

L'hydrolyse est donc le processus fondamental pour « sortir » l'aluminium des combinaisons primaires. Les minéraux où l'aluminium est le plus abondamment représenté sont les feldspaths à structures tridimensionnelles et les micas à structures phylliteuses. L'aluminium est encore présent dans quelques amphiboles ou pyroxènes. Un effet fondamental de cette hydrolyse est de faire passer l'aluminium, le plus souvent tétracoordonné dans les minéraux primaires, à l'état hexacoordonné ; on passe d'un ion complexe basique, à un cation. Par ailleurs, les structures plus ou moins compliquées des minéraux primaires vont avoir tendance à se simplifier par perte de bases, puis de silice. Les structures deviennent planes, de moins en moins épaisses. La silice disparaît, l'aluminium se concentre dans les couches octaédriques. Les produits finals ne contiennent plus que de l'aluminium, de l'oxygène et de l'hydrogène (*cf.* chap. 2).

Mais les voies pour parvenir à ces produits sont variées et multiples. Elles dépendent, c'est certain, des structures initiales, et cela a permis à de nombreux auteurs de présenter des séquences d'altération, où, à quelques

WAYMAN, 1963.

GOLDICH, 1938.
 JACKSON et SHERMAN, 1953.
 JACKSON *et al.*, 1948.
 JACKSON *et al.*, 1950.
 HENIN, PEDRO et ROBERT, 1968.

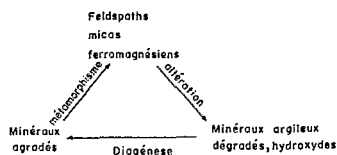


FIG. 25. — Cycle de l'aluminium, d'après KELLER, 1962.

KELLER et LUCAS 1962.

variantes près, on montre que produits primaires et secondaires s'enchaînent de manière logique. Mais il apparaît de plus en plus évident que les produits de l'altération varient aussi suivant les conditions de l'environnement et suivant la nature de leurs voisins. Ces considérations ont conduit à proposer la notion de « système d'agression » qui tient compte à la fois du ou des minéraux qui subissent l'altération, mais aussi des réactions provoquées par l'environnement. Ceci implique qu'un minéral primaire peut s'altérer en une variété d'autres.

Enfin, il est intéressant de signaler, que les produits de l'altération ne sont pas fixés pour l'éternité. S'ils paraissent immobilisés pour longtemps dans un paysage, celui-ci peut être détruit par l'érosion et les produits alumineux amenés, après des étapes variées, dans un bassin marin. Là, des ions basiques, de la silice peuvent leur être incorporés. Ils subissent alors l'action de la « diagenèse » qui est l'ensemble des modifications subies par les minéraux après leur dépôt sous l'influence de l'énergie chimique. Il y a alors aigradation. Postérieurement, ces nouveaux minéraux, par la mise en œuvre d'énergie thermique ou mécanique, participent au métamorphisme et peuvent se transformer en minéraux analogues à ceux dont on est parti. L'altération est donc une étape du cycle de l'aluminium (fig. 25).

7.2. ALTÉRATION DES MINÉRAUX CONSTITUTIFS DES ROCHES

7.2.1. Altérations des feldspaths

La structure, la composition chimique des feldspaths interviennent sur l'altérabilité de ces minéraux. Parmi les feldspaths potassiques, la microcline, sans doute par l'abondance de ses macles, est plus altérable que l'orthose.

Les plagioclases calciques sont plus altérables que les feldspaths potassiques. Ayant moins de silice à perdre, les produits obtenus sont souvent des hydroxydes avec les premiers, des minéraux argileux avec les seconds. Parmi les plagioclases, les termes calciques, moins riches en silice, sont plus altérables que les termes sodiques, en conditions d'humidité. En conditions d'aridité, c'est l'inverse.

Au cours de l'altération d'un feldspath, une importance particulière doit être accordée à l'eau et aux ions H^+ qu'elle véhicule. FREDERICKSON a pris comme modèle l'albite. Les ions Na^+ sont échangés contre des ions H^+ , beaucoup plus petits. La structure est alors bouleversée et le cristal s'effondre. Avec les silicium et aluminium, un nouveau minéral va pouvoir prendre naissance. D'autres sources d'ions H^+ , autres que l'eau, peuvent être rencontrées dans la nature. L'acide carbonique, des argiles acides, des humates acides, des acides organiques, intimement mélangés à un plagioclase sont susceptibles d'accélérer sa décomposition en prélevant ses bases et en les échangeant contre des hydrogènes. On a également envisagé que du fer puisse pénétrer dans la structure d'un feldspath et provoquer sa destruction. Par conséquent, de nombreuses substances sont susceptibles de provoquer l'altération des feldspaths.

Si l'on tient compte des conditions climatiques, on constate une altération croissante des pôles vers l'équateur. En Norvège, de grandes surfaces granitiques sont lisses et les feldspaths intacts. Dans les pays tempérés, les granites

FREDERICKSON, 1951.

GRAHAM, 1940, 1941.

STRUILLLOU, 1965.

GOLDSCHMIT (Ed. Muir), 1962.

NICOLAS, 1968.
TARDY, 1969.
MEILHAC et TARDY, 1970.

NICOLAS et VERDIER, 1964
LACROIX, 1926.

sont souvent très altérés et les feldspaths transformés en divers produits (hydroxydes, minéraux argileux 2/1 ou 1/1). Mais dans l'ensemble, ce sont la vermiculite et la montmorillonite qui caractérisent l'altération des feldspaths en zone tempérée.

Dans les régions intertropicales, on aboutit, le plus souvent si le drainage est convenable, à des minéraux de la famille de la kaolinite. On connaît aussi des altérations en gibbsite. Il est normal, dans tous ces cas, d'attribuer les différences observées aux différences de climat ; mais, il est souvent difficile, comme on l'a vu précédemment, d'apprécier l'influence du temps.

Un bon drainage favorise la formation de minéraux argileux de la famille de la kaolinite ou bien des hydroxydes ; un drainage défectueux ou des précipitations réduites, ce qui revient parfois au même quant à la concentration du milieu, se traduit par la formation de minéraux argileux 2/1.

Formation de séricite

COLLIER, 1961.
MILLOT, 1964.
LELONG et MILLOT, 1966.
KATO, 1965.
LENEUF, 1959.
MEILHAC, 1970.

La séricite n'est généralement pas considérée comme un produit de l'altération météorique mais comme le résultat de l'altération profonde des minéraux des roches. Certains auteurs, envisagent cependant la possibilité d'une altération météorique. MEILHAC considère qu'il y a deux tailles de séricite dont la plus petite peut se former près de la surface. Du point de vue pédologique, on peut considérer ce minéral comme un intermédiaire entre un plagioclase et un minéral argileux (vermiculite ou montmorillonite). Vu la très grande différence de structure entre le plagioclase et la séricite, cette dernière ne peut apparaître que par néoformation. En région chaude et humide, on constate d'abord un très léger blanchiment avec microfissuration par canalicules très fines, puis un blanchiment généralisé. Il y a formation de minéraux argileux et de gibbsite de petite taille.

NOVIKOFF, 1969.
LENEUF, 1959.

J. de LAPPARENT, 1909.

J. de LAPPARENT a observé que, dans un granite à microcline et albite, la séricite se développe aux dépens de l'albite, mais que le potassium est fourni par la microcline. A proximité, la biotite reste intacte. S'il n'y a pas de microcline, le potassium est fourni par la biotite qui s'altère alors en chlorite. Par conséquent, la séricite n'est obtenue que par l'altération simultanée de deux minéraux, l'un fournissant le squelette aluminosiliceux, l'autre le potassium. L'aluminium est situé et dans les couches tétraédriques et dans la couche octaédrique.

LELONG et MILLOT, 1966.

Pour LELONG et MILLOT, la séricite (et aussi les chlorites) se développe à partir des silicates des roches sédimentaires (argileux ou non). Ces minéraux sont instables et évoluent par dégradation.

Formation de vermiculite et montmorillonite

TARDY et GAC, 1968.
TOMLINSON et MEIER, 1937.
CRAIG et LOUGHNAN, 1964.
REX et MARTIN, 1966.
MEILHAC, 1970.

TARDY et GAC (1968) signalent, qu'à Thannenkirch dans les Vosges, les feldspaths du granite de cette localité s'altèrent en vermiculite. D'autres auteurs indiquent des cas où la montmorillonite est issue des feldspaths.

Deux voies sont possibles pour expliquer l'apparition de ces minéraux :

(a) la néogenèse a lieu au niveau du passage feldspath-séricite. Puis des transformations permettent le passage à la vermiculite et à la montmorillonite. L'aluminium tétracoordonné au départ, devient partiellement hexacoordonné dans la vermiculite, presque entièrement dans la montmorillonite ;

TARDY et GAC, 1968.
KATO, 1964.
CHUKROV, 1968.
TARDY *et al.*, 1970.

(b) la néogénèse a lieu directement au niveau du feldspath sans passer par l'étape de la séricite. C'est ce qu'on a observé dans les arènes des Vosges, au Japon, en U.R.S.S., en Afrique tropicale.

L'apparition de ces minéraux a lieu lorsque les conditions de l'altération sont modérées (précipitations et température moyenne faibles, évacuation convenable des solutions). Lorsqu'une acidification notable des milieux se produit, de l'aluminium, déplacé des couches octaédriques, vient s'intercaler entre les feuillets des vermiculites et montmorillonites pour former des couches discontinues ou des « piliers » qui ont pu faire penser à des chlorites.

Lorsque les conditions d'altération sont plus intenses, vermiculites et montmorillonites ne sont pas stables, si les conditions de drainage sont bonnes. La montmorillonite est seule observée lorsque les conditions de drainage sont médiocres.

Formation de minéraux kaolinitiques

Ce sont les minéraux de la famille de la kaolinite qui apparaissent dans toutes les zones climatiques, mais le plus souvent dans la zone intertropicale chaude et humide. Les exemples fournis par la littérature sont fort nombreux. L'apparition du minéral argileux ne peut se faire, le plus souvent, que par synthèse, et nécessite une destruction du réseau primitif. La formation de kaolinite implique que les bases et une grande partie de la silice aient été enlevées. Dans une orthose, par exemple, il faut que les deux tiers de la silice aient été exportés. Si davantage de silice est perdue, on aboutit à un hydroxyde. La kaolinite peut donc se former dans deux types de conditions :

(a) l'altération est très forte, tous les réseaux primaires sont détruits, mais les conditions d'évacuation de la silice ne sont pas parfaitement assurées. C'est le cas réalisé dans la zone équatoriale sur les surfaces d'aplanissement intensément mamelonnées (Afrique centrale et occidentale), où la gibbsite n'apparaît que sur le sommet des mamelons ;

(b) l'altération est forte au niveau du minéral, mais ne s'exerce pas sur de très grandes épaisseurs en raison d'une saison des pluies plus courte que dans le cas précédent et d'une quantité d'eau plus réduite. Dans ce cas, la silice peut se recombinaison à l'alumine pour synthétiser la kaolinite. S'il y avait davantage de bases, il pourrait se constituer des minéraux à deux couches de silice.

DELVIGNE, 1965.
D. MARTIN, 1966.
SEGALEN, 1965, 1967.

L'apparition de la kaolinite peut se faire, soit directement à partir du feldspath, soit par l'intermédiaire d'une phase amorphe alumino-siliceuse dont la composition se rapproche fortement de celle de la kaolinite.

La kaolinite est abondante dans toute la partie de la zone tropicale où la longueur de la saison sèche a déjà une certaine importance, jusqu'à six mois grosso modo. Au-delà, des minéraux 2/1 accompagnent la kaolinite. Elle peut apparaître également, en petites quantités et associée aux minéraux 2/1 dans le milieu méditerranéen.

L'halloysite et la métahalloysite sont moins souvent observées que les kaolinites proprement dites. Mais elles sont identifiées fréquemment dans les sols dérivés de roches volcaniques basiques. Elles proviennent de l'altération des plagioclases.

DELVIGNE, 1965.
DELVIGNE et H. MARTIN, 1970.

SEGALEN, 1965.
SEGALEN et LEON, 1970.
LAMOUROUX, 1972.

PARHAM, 1969.
BATES, 1960.

Formation d'hydroxydes

LACROIX, 1913, 1926.
MILLOT et BONIFAS, 1955.
MILLOT, 1964.
NOVIKOFF, 1969.
WOLLAST, 1961.
STEPHEN, 1963.
ALEXANDER et CADY, 1962.

LAJOINIE et BONIFAS, 1961.

L'observation de l'altération des roches, en milieu intertropical, fournit des exemples nets d'apparition d'hydroxydes aux dépens des minéraux primaires. En Guinée et à Madagascar, LACROIX a décrit le passage de feldspaths des pegmatites à la gibbsite. En Guinée, MILLOT et BONIFAS puis MILLOT, montrent la substitution de la gibbsite aux plagioclases, tandis que les emplacements de la néphéline restent vides. De nombreux autres exemples, au Congo, au Nyassaland, en Afrique occidentale sont fournis sur le passage direct des feldspaths à la gibbsite. C'est ce qui se produit, en particulier, dans le faciès d'altération en « pain d'épice ». Les cristaux de plagioclases sont envahis progressivement par des petits cristaux de gibbsite, qui peu à peu occupent tout le cristal. La gibbsite est dans ce cas, la première substance cristallisée.

7.2.2. Altération des Micas

Les micas présentent une structure phylliteuse où l'aluminium est en position tétraédrique (muscovite et biotite) et octaédrique (muscovite). Les liaisons Si-O-Al sont nombreuses ; le potassium, le magnésium, le fer ferreux sont présents en abondance et devraient favoriser l'altération. Celle-ci prend la forme de transformations de type varié et de néoformations. Mais le comportement des divers micas est très différent.

On a remarqué que la muscovite est difficilement altérable, même sous un climat chaud et humide. Les sols dérivés de roches granitiques en zone équatoriale contiennent très souvent des paillettes de mica blanc reconnaissables à l'œil nu. En Guyane, toutefois on observe une réduction de la dimension des cristaux depuis le bas vers le haut des profils. Il arrive fréquemment que les paillettes ne soient pas visibles et que l'examen du sol ou de sa fraction argile fournisse aux rayons X un pic à 10 Å attribué à l'illite. Ce pic est d'ailleurs souvent renforcé après enlèvement des produits amorphes. A Trinidad, AHMAD *et al.* observent que la glauconite s'altère en kaolinite après passage par des interstratifiés où domine la vermiculite ; la muscovite peut subsister jusqu'au sommet des profils, mais une bonne partie s'altère en kaolinite.

La biotite et la phlogopite sous le même type de climat, s'altèrent complètement et la structure initiale est détruite rapidement. Sous des climats tropicaux moins agressifs, ces minéraux fournissent des argiles 2/1.

BASSETT a cherché la cause de cette différence de comportement dans la structure des micas et en particulier dans la position des oxhydriles par rapport aux potassium (fig. 26).

Dans la phlogopite, les oxygènes et hydrogènes des oxhydriles sont sur un même axe. Par contre, dans la muscovite, les hydrogènes sont décalés par rapport à l'axe oxygène potassium. Cette liaison est beaucoup plus forte que dans la phlogopite où le potassium est plus proche du proton que dans la muscovite.

L'enlèvement des potassium qui se produit dans toute altération est donc plus facile dans le cas de la phlogopite. La présence de fer ferreux oxydable dans une biotite est également favorable à une altération plus rapide. On aboutit successivement à la vermiculite puis à la montmorillonite.

Ces transformations ne peuvent avoir lieu que si les conditions de l'altération ne sont pas trop agressives. En cas d'altération plus forte, les

LELONG et MILLOT, 1966.
CHATELIN, 1966.
LELONG, 1969.
AHMAD, JONES et BEAVERS, 1968.

WALKER, 1940.

BASSETT, 1960.

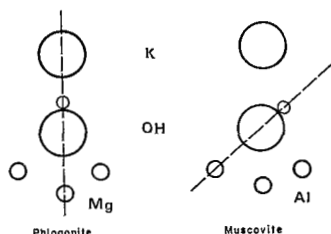


FIG. 26. — Disposition des ions OH^- par rapport aux ions K^+ dans la phlogopite (facilement altérable) et la muscovite (difficilement altérable), d'après BASSETT (1960).

RICH et COOK, 1961.
WILSON, 1966.
FUJIWASA, 1967.

GAC, 1968.

LEITH et CRAIG, 1965.

SEDDOH *et al.*, 1969.

FARMER et WILSON, 1970.

ISMAIL, 1970.

TARDY *et al.*, 1970.
PAQUET, 1970.
LAJOINIE et BONIFAS, 1961.

DUNOYER de SEGONZAC *et al.*,
1970.

structures précédentes sont détruites et il se produit des synthèses ; la kaolinite peut apparaître.

L'altération de la biotite permet d'obtenir des produits fort différents suivant les conditions dans lesquelles on se place. Dans les milieux tempérés et subtropicaux, on aboutit à des vermiculites ou à des montmorillonites. Au Japon, la biotite, par l'intermédiaire de vermiculite-Al, se transforme en illite.

Des minéraux interstratifiés peuvent également être obtenus. En Caroline du Nord, on observe un morcèlement des micas et leur remplacement par un interstratifié vermiculite-chlorite à mesure que la taille des particules diminue. En France, dans le Morvan, les biotites sont remplacées par un interstratifié du même genre.

On peut obtenir également de l'hydrobiotite (interstratifié à alternance régulière d'unités à 10 et 14 Å avec réflexions à 12 et 24 Å). FARMER et WILSON ont étudié l'altération de la biotite dans la nature et au laboratoire. Dans la nature, ils n'observent que de l'hydrobiotite. Au laboratoire, par traitement avec du chlorure de magnésium, on n'obtient pas d'interstratifié mais des réflexions à 10 et 14 Å ; par traitement avec du chlorure de magnésium et oxydation par deux gouttes d'eau de brome, on obtient un interstratifié avec réflexions à 12 et 24 Å. C'est le fer ferreux qui est considéré comme responsable de cette différence ; avec de la phlogopite, on n'obtient pas, en effet, d'hydrophlogopite.

Dans le milieu méditerranéen de la Californie, la biotite s'altère également en minéraux en trois couches. En conditions arides, c'est la montmorillonite qui se forme ; en conditions plus humides, un mélange vermiculite-montmorillonite est obtenu.

En milieu tropical sec, l'altération de la biotite s'arrête à la montmorillonite, mais lorsque le climat devient plus humide on atteint la kaolinite et les hydroxydes de fer, parfois par l'intermédiaire d'une chlorite.

Suivant l'intensité des conditions d'altération, suivant la nature même du feuillet, les produits de l'altération sont variés. On assiste pour tous les micas, d'abord à la diminution de la taille des particules puis, à une hydrolyse qui débute par les bords, ou par toute irrégularité que peuvent présenter les cristaux. On peut obtenir une succession de minéraux argileux 2/1, puis 1/1, s'achevant par l'apparition d'hydroxydes. Les minéraux alumineux, du fait d'une structure particulière, résisteront beaucoup plus longtemps que les ferromagnésiens.

7.2.3. Altération des autres minéraux

Ces minéraux contiennent peu d'aluminium et ne sont pas une source importante de produits alumineux. Comme pour la biotite, la gamme des produits obtenus est assez variée.

KASHTANOV, 1969.

En Sibérie, une « lateritic weathering crust » a été étudiée près du Yenissei. On observe de bas en haut (1) une amphibolite, (2) une zone de désintégration où la hornblende est remplacée par de l'ouralite, de la chlorite et de la goéthite. (3) Une zone à chlorite et montmorillonite comprenant deux étapes : tout d'abord hydromica (illite ?) et chlorite, puis montmorillonite et goéthite.

LAJOINIE et BONIFAS, 1961.

NOVIKOFF, 1969.

MARTIN, PORTAS et SANCHEZ
FURTADO, 1968.

ALEXANDER, HENDRICKS et FAUST,
1941.

En Guinée, l'étude de l'altération des dolérites donne des renseignements sur le comportement des pyroxènes. Ils évoluent en substances jaunes isotropes avec de rares cristaux de gibbsite, de la kaolinite micro-cristalline, de la goethite. L'augite, dans certains cas, passe, par l'intermédiaire de chlorite, à de la gibbsite et à de la goethite.

Au Congo, suivant les conditions de drainage, la hornblende donne de la kaolinite et de la goethite ou bien de la montmorillonite et de la goethite.

L'altération des épidotes, en Angola, est assez faible; elles résistent mieux que les feldspaths. Une zoïzite non ferrifère est particulièrement résistante. Au Sud-Est des USA, l'épidote est considérée comme une source possible de gibbsite.

Il faut signaler, enfin, que les silicates du métamorphisme ne subissent pas d'altération. Le disthène, au Cameroun méridional très humide, est exploité par simple lavage des sols ferrallitiques issus du gneiss dans lequel il se trouve. Sans doute est-ce dû au fait que l'aluminium est déjà hexacoordonné dans ces minéraux.

7.3. ALTÉRATION DES MINÉRAUX SECONDAIRES DU SOL

7.3.1. Différences entre zone d'altération et reste du profil

Au cours du chapitre précédent, on a vu comment s'effectuait l'altération des roches. D'une manière générale, la structure originelle est conservée. Les minéraux, qu'ils appartiennent à une structure grenue, litée ou autre d'une roche, sont tous à leur place. Toutefois, ils sont vidés d'une partie de leur substance; ils ont changé de couleur, de consistance, bien que, dans une large mesure, la roche originelle soit macroscopiquement identifiable.

Mais, si on examine ce qui se passe au-dessus de la zone d'altération, on constate qu'un grand nombre des caractéristiques énumérées précédemment ne sont plus observables. L'ensemble des minéraux altérés ont vu leur taille réduite. Ils ont été comme mélangés, entraînant une véritable dilution dans la masse des produits colorés se traduisant par une répartition homogène de la couleur. Certains produits ont migré; des quantités variables de minéraux argileux se sont rassemblées à des niveaux déterminés; d'autres sont partis, pour des raisons diverses. Des produits sont venus de l'extérieur, en solution ou en suspension fine, se joindre aux matériaux préexistants. Des indurations locales ou généralisées se sont produites à la faveur de ces apports venus de plus haut ou introduits obliquement.

A la partie supérieure de cette masse minérale modifiée apparaît un constituant nouveau, tout à fait différent; la matière organique. C'est un produit de la vie animale et végétale. Les déchets ou les substances fabriquées, au cours du métabolisme des différents êtres vivants, se déposent sur le sol ou s'incorporent à la matière minérale sous forme solide, liquide ou gazeuse. Ces substances organiques ne vont pas manquer de réagir avec les produits minéraux et de les modifier. Certaines de ces substances, très solubles, peuvent être entraînées assez loin et participer à l'agression des minéraux primaires.

A la partie supérieure de la zone d'altération et à partir des matériaux nouveaux s'est organisé un solum avec ses horizons où les couleurs, la consistance, la structure (macro et micro) sont différentes de celles de la zone

d'altération sous-jacente. Les minéraux produits au cours de l'altération de la roche-mère sont maintenant soumis à des conditions différentes de celles qui leur ont donné naissance. Des transformations peuvent affecter certains minéraux phylliteux qui évoluent d'un type à un autre. Des synthèses nouvelles peuvent s'effectuer à partir de certains minéraux secondaires. Des agradations peuvent également intervenir. Les horizons A et B des sols ne se développent pas directement à partir d'une roche-mère, mais dans un matériau d'altération qui dérive de la roche-mère. Les minéraux argileux sont dus avant tout aux conditions d'altération; mais des modifications peuvent intervenir ultérieurement.

GERASIMOV et ROMASHKEVITCH, 1967.

A titre d'exemple, on peut citer une étude de GERASIMOV et ROMASHKEVITCH qui examinent en Géorgie (1) du Sud la différence, du point de vue micromorphologique, de l'horizon B et de la croûte d'altération. Dans cette dernière, on observe des paillettes, des masses à forme vermiculée, avec quelques vides, mais constituant une « masse compacte d'agrégats ». Par contre, dans l'horizon B, l'argile prend une structure lamellaire; les pores sont remplis d'argiles orientés; la couleur passe du jaune au rouge-jaune; de petites concrétions apparaissent. Dans l'horizon A, la structure est lamellaire avec des résidus de plantes.

JONGERIUS, 1964.

Les études micromorphologiques insistent sur l'importance des phénomènes biologiques dans la destruction de l'architecture de la roche parfaitement visible dans la majorité des sols de divers milieux de la partie chaude et humide du globe. Ces processus provoquent des regroupements de constituants, des pédoturbations, des pédocompactions, etc.

FEDOROFF, 1970.

FLACH, CADY et NETTLETON, 1968.

On peut encore citer FLACH *et al.*, qui proposent pour les modifications observées le terme de « pédoplasation » ou formation de plasma. Ceci est dû aux successions d'humectation et de dessiccation, à l'action des racines, de la faune du sol, mais l'introduction de matériaux d'origine extérieure est toujours possible. Ce processus peut être considéré comme dominant dans les oxisols, vertisols et inceptisols. Tout à fait à la base des profils, en particulier dans les zones chaudes et humides du globe, il est difficile d'apprécier l'importance du rôle des substances organiques dans l'altération des minéraux primaires. En effet, la distance est très grande entre la partie supérieure où interviennent directement les influences biotiques, et les parties profondes, domaine d'élection des hydrolyses. Par contre, dans certains sols du milieu tropical, et dans la plupart de ceux du milieu tempéré, la matière organique est souvent abondante et intéresse une partie importante du profil. Les produits organiques accumulés dans l'horizon de surface et ceux qui migrent à travers tout ou partie du profil peuvent être tenus pour responsables de modifications majeures dans le stock de produits alumineux issus de l'altération des roches.

Mais, il est évident que, chronologiquement, la formation du profil ne s'est pas faite en deux temps successifs. Au départ, l'altération et la différenciation en horizons, qui se produisent tous deux sous l'influence des facteurs biotiques et de réactions qu'on peut qualifier de « minérales », sont intimement mélangés. Ce n'est que peu à peu que l'on voit se séparer l'altération et la dissociation en horizons, surtout dans les sols dont l'âge est grand.

(1) Sud de l'URSS.

7.3.2. Influence des facteurs biotiques sur l'altération des minéraux

POLYNOV, 1935, 1948, cité par
CHENERY, 1951.
SMITH, 1904.

Espèces	Al ₂ O ₃ % dans cendres
<i>Orites excelsa</i>	79,6
<i>Symplocos tinctoria</i>	50
<i>Platyserium grande</i>	
— <i>alicorne</i>	3,9 à 5,5
<i>Alsophila australis</i>	6,2
<i>Lycopodium clavatum</i>	26,6
<i>Lycopodium cha-maecyparissus</i>	57,3
Vigne (Italie)	1,14
Luzerne	0,5

TABLEAU 10. — Teneurs en alumine des cendres de quelques espèces (d'après SMITH, HUTCHINSON, ROBINSON et EDINGTON, etc.)

LOVERING, 1959.

DANSE, 1959.

DUCHAUFOR, 1957.
SCHNITZER et SKINNER, 1963.

TU MEN CHAO, 1961.

On peut distinguer deux rôles de la matière organique. Elle provoque l'accumulation de l'aluminium à la surface du sol ; elle est responsable de la migration de l'aluminium à travers le sol.

Divers auteurs ont indiqué que la végétation, par son système racinaire est susceptible d'absorber des substances minérales et de les restituer au sol au cours de la décomposition des débris végétaux. Dès 1935, POLYNOV montrait que certaines espèces accumulaient de l'aluminium dans leurs tissus. Le théier est une de celles-ci, mais il en existe bien d'autres comme *Orites excelsa* en Australie (1). CHENERY a dressé une liste de plantes susceptibles de fixer l'aluminium dans leurs tissus, et a qualifié d'accumulateur d'aluminium celles dont les tissus renfermaient plus de 0,2 % d'aluminium. Il n'y a pas de famille ou de genre qui paraisse plus efficace que d'autres.

Voici les teneurs en alumine de quelques espèces : tabl. 10.

Le rôle de la végétation dans la concentration d'éléments minéraux a été étudié par LOVERING qui envisage la concentration de l'aluminium par élimination de la silice. Un certain nombre d'espèces de bambous, de roseaux, de prèles, etc., concentrent la silice dans leurs tissus. Un calcul a montré qu'une forêt pouvait extraire 2 000 t de silice par acre (2) en 5 000 ans. Il va de soi qu'une partie de cette silice, lors de la destruction naturelle des tissus végétaux ne doit pas faire retour au sol et doit être emportée par les eaux ou le vent partiellement sous forme de phytolithes. En effet, son incorporation au sol faciliterait sa combinaison avec l'aluminium pour former des minéraux argileux.

On peut conserver quelques doutes sur l'efficacité réelle de la végétation à favoriser l'accumulation de tel ou tel élément. En effet, dans les formations primaires où le nombre d'espèces est élevé et la dispersion grande, il doit y avoir un certain équilibre des espèces accumulatrices. Ce n'est, semble-t-il, que dans des cas particuliers que de véritables accumulations dues aux plantes peuvent se produire.

Il a été envisagé également dans le milieu tropical que les feux de brousse répétés chaque année depuis des siècles, puissent par la perte de produits minéraux des cendres riches en silice, se traduire par une augmentation des teneurs en aluminium des sols. Certes, ces pertes doivent être importantes, mais elles doivent également porter sur l'aluminium. Par ailleurs, de vastes zones de savane, où se produisent ces feux, sont connues pour ne contenir que de la kaolinite sans hydroxydes.

Les produits organiques du sol sont susceptibles de complexer des métaux comme le fer et l'aluminium. Ceci a été montré par de nombreux auteurs en soumettant des horizons humifères à l'action de réactifs complexants comme le pyrophosphate ou l'hexamétaphosphate de sodium. On trouve ainsi de l'aluminium dans l'horizon B des podzols, dans l'horizon A de sols du milieu tropical ou équatorial. TU MEN CHAO a aussi montré que dans le Sud Est de la Chine (province de Yunnan), les sols qui se développent sous un climat très humide contiennent beaucoup plus d'aluminium lié à la matière organique que les sols à longue saison sèche (5 à 8 000 ppm contre 1 000 ppm).

(1) SMITH a déterminé que l'aluminium s'accumulait dans l'écorce de cet arbre sous forme de succinate.

(2) Environ 5 000 t/ha.

HARRIS, 1961, 1963.

Dans les marais côtiers de Guyane, l'augmentation des teneurs en aluminium (jusqu'à 13 000 ppm) est attribuée à la matière organique qui fixe le métal sous forme de chélate.

MARTIN, SHEPHERD et ERWIN, 1966.

Outre le rôle d'accumulateur d'aluminium qu'on peut reconnaître à la matière organique, celle-ci joue également un rôle plus important, celui de véhicule du métal à travers le sol. Les produits organiques variés qui existent dans un sol sont susceptibles d'attaquer à la fois les minéraux primaires et les minéraux secondaires, et d'assurer leur déplacement dans et hors du profil. Ce déplacement de l'aluminium est loin d'être aussi évident que pour le fer pour lequel, outre la complexation, intervient la réduction, ce qui n'est pas le cas pour le métal envisagé. Il est très difficile d'apporter sur le terrain une preuve d'un déplacement de l'aluminium non silicaté à plus ou moins longue distance. Par contre, l'aide des modèles de laboratoire peut être précieuse ici.

BLOOMFIELD, 1953, 1954.
SAPOZHNIKOV, 1963.
KONONOVA, ALEXANDROVA et
TITOVA, 1964.

Des produits organiques comme les polysaccharides, les uronides (acides-aldéhydes) sont particulièrement efficaces. La vitesse de décomposition des dérivés alumineux des uronides par les microorganismes comme *Azotobacter chroococcum* est très réduite. Des acides organiques tels que, tartrique, citrique, etc., sont susceptibles de solubiliser également de l'aluminium.

PONOMAREVA et RAGIM-ZADE, 1969.

Les acides humiques et fulviques du sol ont fait l'objet de nombreuses études. En mettant en présence des hydroxydes fraîchement précipités de fer et d'aluminium avec des solutions extraites de feuilles de pins et kauri (*Agathis* sp., arbre néozélandais), BLOOMFIELD constate une dissolution notable des hydroxydes. Des acides fulviques et humiques extraits de tourbe sont susceptibles d'attaquer des minéraux primaires tels que la néphéline, la hornblende, le lépidomélane, les plagioclases. Les bases sont extraites mais aussi des quantités notables de fer et aluminium. Il en est de même pour des minéraux argileux comme la kaolinite qui peut perdre de l'aluminium.

SILVA RODRIGUEZ et SCHAEFER, 1971.

L'étude comparée des acides minéraux et organiques montre que ce sont ces derniers qui paraissent les plus agressifs, sans doute en raison des propriétés chélatantes de l'anion. L'acide fulvique est capable de se combiner rapidement avec de l'aluminium pour provoquer la précipitation d'un gel organo-minéral. Au Chili, dans les sols humifères du Sud du pays, il y a plus d'aluminium lié à l'acide fulvique qu'à l'acide humique. Mais, l'acide fulvique, à condition qu'il n'y ait pas de calcium, apparaît capable de déplacer également l'aluminium. L'attaque des minéraux argileux, au laboratoire, a été effectuée avec un acide minéral (acide chlorhydrique) ou organique (acide oxalique). L'attaque porte sur les bords des feuillets mais concerne aussi l'intérieur des cristallites. Cela a pour effet de provoquer l'amincissement des cristallites et, à la longue, leur disparition. Diverses solutions salines, neutres ou acides, ont pour effet de déplacer l'aluminium de sols riches en kaolinite. On constate toujours que la quantité d'aluminium dissoute est plus importante que celle de silice ce qui tendrait à confirmer que l'attaque de la couche octaédrique est plus rapide que celle de la couche tétraédrique (cf. chap. 1).

GASTUCHE *et al.*, 1954.
GASTUCHE, 1959.

MUKHERJEE, 1947.
LEAL SILVA et SEGALÉN, 1969.

Ce sont des observations du même genre que font BOYLE *et al.*, qui examinent l'altération de paillettes de biotite soumises à l'action de divers microorganismes du sol ou d'acides organiques. Ce sont les couches octaédriques qui s'attaquent les premières, laissant un résidu amorphe. On n'aboutit pas dans ce cas à la vermiculite.

BOYLE *et al.*, 1967.

VOLKOV, 1958.

L'intervention de telles substances au cours de la podzolisation et de la ferrallitisation apparaît acquise pour de très nombreux auteurs. De même, pendant la concentration de l'aluminium qui a lieu lors de la bauxitisation,

elles ont également été invoquées. Toutefois, si leur degré de probabilité apparaît très élevé, il est toujours difficile d'en apporter la preuve irréfutable sur le terrain.

Enfin, l'aluminium ayant été mis en mouvement sous forme de complexes organo-minéraux, ceux-ci doivent être détruits pour que l'hydroxyde métallique s'accumule. Il peut se produire, comme pour le fer, un changement des conditions physico-chimiques du milieu ainsi qu'une destruction de la partie organique par des microorganismes autotrophes comme *Pédomicrobium*.

Cet ensemble de données d'observation et de laboratoire sur l'action de substances organiques sur les minéraux primaires doit être considéré avec une certaine circonspection, bien qu'elles nous apportent des éléments particulièrement intéressants. Certes, beaucoup de végétaux sont capables de stocker dans leur tissu de la silice et de l'alumine, mais cela ne paraît cependant pas suffisant pour prouver que l'accumulation de la silice ou de l'alumine des sols leur soit due. Par contre, il a été envisagé par divers chercheurs que des substances issues de la matière végétale étaient à l'origine de divers synthèses, en particulier de la kaolinite. Des substances organiques comme l'acide oxalique pourraient, en hexacoordonnant l'aluminium, faciliter la synthèse de la kaolinite dont on sait qu'elle est particulièrement difficile à réaliser au laboratoire. Bien entendu, il existe aussi une kaolinite « de profondeur », apparue très loin de la surface et de l'influence de la matière organique et que l'on peut attribuer à la seule hydrolyse. Par conséquent, s'il apparaît difficile d'apporter des preuves formelles dans ce domaine, il est souhaitable d'accumuler encore les observations de terrain et de laboratoire.

Dans les pages qui suivent, on s'efforcera de montrer quelles sont les transformations et synthèses qui ont lieu dans le sol proprement dit dans une zone où l'influence de la matière organique est certainement prépondérante. Il s'agit des transformations subies par les produits amorphes, les minéraux argileux 2/1, les minéraux 1/1, les hydroxydes.

7.3.3. Transformations subies par les matériaux amorphes

On a vu, au cours du chapitre 2 que l'altération des produits vitreux des verres volcaniques en particulier, aboutit très souvent à des produits ferrugineux amorphes ainsi qu'à des produits silico-alumineux connus sous le nom d'allophane et imogolite.

Ces derniers sont abondants dans une catégorie de sols souvent riches également en matières organiques, les andosols. Au cours de la pédogénèse, ces produits évoluent et peu à peu, dans les profils, ils sont remplacés par d'autres bien cristallisés. La matière organique présente dans les andosols paraît jouer un rôle de frein en empêchant ou retardant la cristallisation : la présence possible de radicaux organiques libres a été envisagée pour expliquer la conservation des produits minéraux amorphes. Mais, l'évolution vers les produits cristallisés est cependant certaine. Deux filiations ont été présentées par les auteurs japonais qui ont particulièrement étudié ces produits. (a) La transformation de l'allophane a lieu, par vieillissement, en gibbsite et halloysite. Cette filiation a été présentée dès 1954 par SUDO et a été adoptée par de nombreux chercheurs japonais qui ont présenté un schéma identique. On peut décomposer les étapes de la manière suivante.

ARISTOVSKAYA, 1963.
DROSDOVA, 1963.

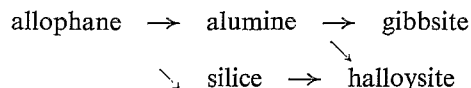
POLYNOV, 1935.
ERHART, 1966.

SIEFFERMANN, 1969.

SUDO, 1954.
TSUCHIYA, KURABAYASHI, 1959.
KANNO, 1961.

YOSHINAGA et AOMINE, 1962.
SUDO, KURABAYASHI, TSUDRIYA et
KANEKO, 1964.

(a) Au cours de l'altération l'allophane se scinde en deux, libérant la silice et l'alumine. Une partie de cette dernière cristallise en gibbsite. La silice migre en profondeur et réagit avec l'alumine pour former de l'halloysite.



On a, en effet, souvent observé que la gibbsite était surtout fréquente près de la surface et que, vers la profondeur, les sphérules d'allophane s'organisaient peu à peu en tubes ou en boules à écailles concentriques. Une nouvelle éruption s'accompagnant du recouvrement d'un profil par des cendres fraîches a pour effet de resiliçifier la gibbsite en halloysite.

AOMINE et MIYAUCHI, 1963.

Des datations effectuées à l'aide du carbone 14 sur la matière organique d'andosols enterrés a permis d'estimer que la transformation de l'allophane en halloysite devait être complète en 3 000 ans environ.

SIEFFERMANN et MILLOT, 1969.

(b) Pour SIEFFERMANN et MILLOT, l'halloysite apparaît avec des précipitations supérieures à 1,5 m. Mais, avec des précipitations extrêmement élevées (10 m au Mont Cameroun), c'est la kaolinite qui succède à l'allophane.

EGAWA et OSHIKAMO, 1963.

(c) Mais, pour d'autres chercheurs japonais, ces voies ne sont pas les seules possibles. Dès 1963, EGAWA et OSHIKAMO indiquaient dans les produits de transformation, la présence de minéraux proches de la vermiculite. En effet, ces minéraux présentent une réflexion principale de 14 Å; traités par du fluorure d'ammonium ou du citrate, cette réflexion passe à 10 Å. Le chauffage d'un échantillon traité par un sel de potassium ne le modifie pas; le glycérol pas davantage. Il s'agit donc d'une vermiculite-Al. En 1967, MATSUI et SHOJI émettent l'hypothèse que l'altération actuelle des matériaux amorphes n'aboutit pas à l'halloysite mais à un produit à 14 Å. L'halloysite ne serait présente que dans les produits anciens.

MATSUI et SHOJI, 1967.

MATSUI, 1969.

7.3.4. Transformations des minéraux 2/1 entre eux

Au cours d'altération modérée, les minéraux argileux à trois couches subissent des transformations qui peuvent être des agradations, avec renforcement des populations cationiques interfoliaires et amélioration de la cristallinité, ou bien des dégradations avec ouverture des feuillets, perte de certains cations, remplacement par d'autres et modifications de certains éléments des réseaux.

CAILLERE, HENIN et MERIAUX, 1948.
CAILLERE et HENIN, 1949.
WHITE, 1951.

Les *agradations* ne sont pas courantes dans les sols. Elles ont pu être étudiées au laboratoire: en faisant bouillir de la montmorillonite avec du chlorure de potassium, on obtient une phyllite ayant des caractéristiques de mica. Inversement, en traitant un mica par du cobaltinitrite de sodium, on peut aboutir à une montmorillonite. Par conséquent, on peut admettre que, dans des conditions naturelles, des modifications importantes du milieu, se traduisant par un afflux ou un départ brutal de cations basiques puissent se traduire par une agradation ou une dégradation. L'arrivée de minéraux argileux plus ou moins dégradés, dans la mer riche en cations, permet le retour vers une meilleure cristallinité et une plus grande richesse en cations interfoliaires.

TRAUTH, PAQUET, LUCAS et MILLOT, 1967.

TARDY, 1969.

RICH, 1968.

JACKSON, 1962.

JACKSON, TYLER, WILLIS,
BOURBEAU et PENNINGTON, 1948.
JACKSON, 1959.
JACKSON, 1965a.

ROBERT, 1968.
de MUMBRUN, 1963.

MAKUMBI, 1972

CONYERS, WILDING et McLEAN, 1969.

CAMEZ, ROTH, 1957.
CAMEZ, LUCAS et MILLOT, 1959.
CAMEZ, 1962.
MILLOT, 1964.
ZVEREVA, 1968.
WILSON, 1970.

Les montmorillonites ferrifères des vertisols mises au contact de solutions salines concentrées peuvent évoluer vers des illites ferrifères. Ces agradações qui résultent de l'action de milieux très riches en cations ne peuvent que bien rarement être évoquées dans les sols. Ce sont au contraire les dégradations qui y sont la règle.

Au lieu d'une agradação par les cations basiques, on assiste souvent dans les sols à une agradação par l'aluminium (et le fer). On assiste alors à la formation de minéraux à aluminium interfoliaire (vermiculite-Al et montmorillonite-Al - cf. chap. 2 et 3). Deux origines sont possibles pour cet aluminium. Il provient soit de l'altération de minéraux argileux sous l'influence des ions H^+ , soit de l'altération de minéraux voisins. Peu à peu, ces cations aluminium se substituent aux cations basiques et constituent une couche plus ou moins continue d'hydroxy-aluminium. Lorsque la couche aluminique est constituée, il y a formation d'une véritable chlorite-Al. Ces minéraux à couche d'aluminium paraissent se former lorsqu'il y a, à la fois, altération poussée des minéraux (primaires ou secondaires) qui aboutit à la libération d'aluminium, et présence d'une structure ouverte susceptible d'accueillir l'aluminium. Ceci est réalisé en milieu tempéré dans le cas de la podzolisation, particulièrement agressive et également dans le milieu subtropical où les hydrolyses sont importantes, mais pas autant que dans le milieu équatorial. L'aluminium ne peut être alors utilisé entièrement à faire de la gibbsite. Il y a donc un véritable antagonisme que JACKSON a appelé « anti-gibbsite effect ».

Les dégradations sont maintenant bien connues et ont fait l'objet de nombreux travaux ayant donné lieu à une littérature abondante, pour rendre compte des dégradations en chaîne qui s'effectuent dans les sols à partir des micas (ou des illites) et des chlorites. On envisage successivement le passage du mica (ou de la chlorite) à la vermiculite, puis celui de la vermiculite à la montmorillonite.

La transformation subie par le mica est avant tout une ouverture des feuillets accompagnée du remplacement du potassium non-échangeable par du magnésium hydraté. Une partie du magnésium qui se place entre les feuillets peut provenir du réseau du minéral, mais il peut également provenir de l'altération d'autres minéraux. Simultanément, le fer ferreux s'oxyde en ferrique. Pour vermiculitiser une chlorite, il faut et il suffit d'oxyder le fer, puis d'extraire celui-ci en même temps que le magnésium. Le passage ne se fait pas brutalement d'un type de feuillet à un autre, mais par l'intermédiaire d'un interstratifié illite-vermiculite.

Au laboratoire, on a pu accélérer les transformations en traitant des micas par le cobaltinitrite de sodium, le tétraphénylborate de sodium ou le chlorate de magnésium. Mais, il est certain que de pareils traitements ont peu de chance d'avoir des équivalents dans les conditions de la nature.

Dans l'étude des minéraux argileux des sols en milieu tempéré, on a pu montrer que l'altération de chlorites ou d'illites initiales aboutissait à la vermiculite. Par contre, dans les sols brunifiés et les sols calcimagnésiques, les minéraux argileux sont peu modifiés; dans les sols podzoliques et les podzols, les interstratifiés illite-vermiculite, la vermiculite augmentent vers le sommet des profils, suivant le schéma :

chlorite	→	chlorite-vermiculite	↘	vermiculite
illite	→	illite-vermiculite	↗	

DOUGLAS, 1965.

Dans l'Etat du New Jersey, dans le sol Sassafras (intergrade entre gray-brown podzolic et red-yellow podzolic), on note la séquence suivante :

illite → vermiculite dilatée → vermiculite → vermiculite-Al

RUELLAN, 1971.

En milieu méditerranéen, RUELLAN indique dans les sols dérivés de calcaires des zones subhumides, chlorite et illite se transforment en vermiculite par l'intermédiaire d'interstratifié illite-vermiculite ou chlorite-vermiculite.

KUBOTA et WHITTIG, 1960.

En Alaska, près des glaciers Nelchina et Tazlina, des podzols ont été observés qui dérivent de matériaux d'origine volcanique. Malgré une hétérogénéité des matériaux, on constate une transformation de chlorite en vermiculite.

SAWHNEY et VOIGT, 1969.

Mais les transformations ne s'arrêtent pas là. Les feuillets s'écartent de plus en plus et l'espace interfoliaire devient accessible aux polyalcools. Peu à peu, par l'intermédiaire de minéraux interstratifiés, on passe à la montmorillonite.

vermiculite → vermiculite-montmorillonite → montmorillonite

BRYDON *et al.*, 1968.

MURRAY *et al.*, 1956.

LAMOUREUX, 1972.

BOURGUIGNON, 1964.

La formation de montmorillonite a été mise en évidence dans les horizons Ae des podzols par BRYDON *et al.* Dans une étude de l'évolution des minéraux des sols de l'Etat de l'Indiana, MURRAY *et al.*, arrivent à la conclusion que l'altération favorise la formation de minéraux expansibles, aux dépens de l'illite et de la chlorite. Au Liban, LAMOUREUX observe dans les zones où la pluviométrie est supérieure à 700 mm, la transformation de l'illite en vermiculite dans les sols les mieux drainés, et en montmorillonite dans les sols moins bien drainés. Au Congo, BOURGUIGNON aboutit à une conclusion analogue à celle qu'on peut obtenir en pays tempéré et méditerranéen. Par conséquent, la chaîne

chlorite ↘
illite ↗ vermiculite → montmorillonite

paraît réalisée en partie ou en totalité dans divers types de sols.

JACKSON *et al.*, 1948.

Cette séquence générale d'altération a été présentée à partir de 1948 par JACKSON *et al.* ; elle concerne des minéraux dont l'équivalence avec les modèles classiques peut être mise en question. En fait, il s'agit toujours de produits qui se « comportent comme » les modèles minéralogiques et sont toujours identifiés à l'aide des rayons X, après les traitements habituels : glycérolage, chauffage, etc...

Quel est le rôle de l'aluminium au cours des transformations ? On peut envisager deux étapes, l'une partant des micas ou chlorites trioctaédriques et dioctaédriques jusqu'à la vermiculite, l'autre de la vermiculite à la montmorillonite.

CAILLERE et HENIN, 1951.

La dégradation en minéraux trioctaédriques intéresse essentiellement des minéraux ferromagnésiens qui aboutissent à une vermiculite où la couche octaédrique est riche en magnésium. Le fer ferreux est oxydé et expulsé du réseau. Dans les couches tétraédriques, la proportion de silice et aluminium reste à peu près la même.

H. PAQUET, 1970.

De CONINCK, 1967.

MARSHALL *et al.*, 1964.

SAWHNEY et JACKSON, 1958.

Lorsque le point de départ est un minéral dioctaédrique, on aboutit à une vermiculite dioctaédrique sans perturbation notable des réseaux en ce qui concerne l'aluminium. La transformation de vermiculite en montmorillonite implique par contre un départ de l'aluminium des sites tétraédriques vers les sites octaédriques. En même temps, l'aluminium change de coordination et passe de IV à VI. Il faut que le milieu s'enrichisse en silice pour faire baisser le taux de substitution de la silice par l'aluminium dans les couches tétraédriques. Ceci peut s'effectuer dans deux milieux. (a) Un milieu riche en bases et en silice dont l'évacuation, par suite d'un mauvais drainage, est ralentie. C'est le milieu de genèse des vertisols, dans les milieux tropical et méditerranéen. C'est également le cas où un mauvais drainage local dans l'altération d'un basalte fait apparaître de la montmorillonite. (b) Un milieu encore riche en silice mais pauvre en bases dans des sols où le drainage est le plus souvent bien assuré. C'est le cas des sols podzolisés, du milieu tempéré froid où l'on admet que de la silice est disponible pour déplacer l'aluminium vers les sites octaédriques. En l'absence de silice, la dégradation des minéraux pourrait aboutir à la kaolinite.

Toutefois on peut envisager également que, si la montmorillonite sensu stricto se forme par enrichissement du milieu en silice (soit pauvre, soit riche en bases), une montmorillonite de type beidellite peut se former dans un milieu riche en aluminium. MARSHALL considère que l'aluminium qui s'est d'abord accumulé dans les espaces interfoliaires peut migrer vers la couche octaédrique, tandis que les substitutions de silice par l'aluminium restent élevées dans les couches tétraédriques.

Le résultat de cette double pression de la silice et de l'aluminium est une montmorillonite qui n'est ni entièrement débarrassée de l'aluminium des couches tétraédriques, ni entièrement aluminisée dans la couche octaédrique.

7.3.5. Passage des minéraux 2/1 aux minéraux 1/1, et des minéraux 1/1 aux hydroxydes

SAND, 1956.

GLENN et NASH, 1964.

PONCELET et BRINDLEY, 1967.

SPYRIDAKIS, CHESTERS et WILDE, 1967.

CHANG, 1961.

Dans le chapitre précédent, on a vu que l'altération des minéraux primaires pouvait aboutir, par synthèse, directement à des minéraux de la famille de la kaolinite. Mais il est également possible de poursuivre les séquences d'altération des minéraux 2/1 jusqu'à la kaolinite. Des observations faites sur le terrain, il ressort que cette filiation peut être retenue dans le milieu subtropical par exemple. Au laboratoire, on a réussi à obtenir de la kaolinite en traitant une montmorillonite-Al à 220° par de l'acide chlorhydrique pendant sept jours. De jeunes plants de conifères sont capables de se nourrir à partir de biotite en laissant un résidu de kaolinite. Dans le même ordre d'idées, il a été avancé par CHANG, que l'illite se dégrade en montmorillonite puis en kaolinite lors de la mise en culture, mais que la fertilisation se traduirait par l'opération inverse.

GRADUSOV et DYAZDEVITCH, 1961.

KUBOTA et WHITTIG, 1960.

Dans certains podzols de Pologne, il a été admis que la séquence d'altération des minéraux pouvait aboutir à la kaolinite. En Alaska, la kaolinite est présente dans les podzols à côté de minéraux 2/1 (chlorite et vermiculite), mais la filiation entre ces minéraux n'est pas claire ni certaine.

Deux types d'explication ont été envisagés pour rendre compte du passage de la montmorillonite à la kaolinite. La première est celle d'ALTSCHULER *et al.*, qui fait appel à la désilification. La deuxième est celle de JACKSON, par aluminisation et coupure du feuillet.

ALTSCHULER, DWORNIK et
KRAMER, 1963.

(1) L'hypothèse de la désilicification résulte d'études faites en Floride sur des profils où le matériau originel est montmorillonitique tandis que le sol contient de la kaolinite. Le passage d'un minéral à un autre s'effectuerait par enlèvement d'une couche de silice.

JACKSON, 1962, 1963.

(2) Dans l'hypothèse de l'aluminisation, l'alumine se déposerait entre les feuillets d'un minéral expansible en provoquant l'épaississement du feuillet jusqu'à 18 Å. Tant que l'alumine se dépose dans les espaces interfoliaires, elle ne peut servir à constituer de la gibbsite d'où le nom de « effet anti-gibbsite ». Dès que toutes les positions sont occupées, le feuillet se scinde en deux pour donner de la kaolinite ou de l'halloysite (1). Un autre schéma veut que l'aluminium interfoliaire se combine à de la silice (provenant de l'altération des minéraux 2/1 ou des minéraux primaires environnants). Il y a alors formation d'un interstratifié vermiculite-kaolinite ou montmorillonite-kaolinite.

RICE, FORMAN et PATRY, 1959.
WHITTIG, 1959.
KLAGES et SOUTHARD, 1968.

Dans certains sols halomorphes, comme les solonetz solodisés, ou les sols solodisés, la montmorillonite subit des modifications importantes. Elle est remplacée par un minéral interstratifié, par un minéral complètement désordonné suivant l'axe c, ou simplement par des produits amorphes qui perturbent la diffraction des rayons X.

Altération des minéraux kaolinitiques

L'on a admis sans grande difficulté que les minéraux argileux à trois couches étaient susceptibles de subir dans les sols des transformations profondes. Par contre, on n'a pas admis aussi facilement que la kaolinite puisse subir des altérations.

MOHR, 1944.
WAEGEMANS, 1951.

MOHR, WAEGEMANS, par exemple, se sont montrés partisans de la stabilité de ce minéral. Il semble bien, en effet, que dans certaines conditions de pluviométrie, de température et de drainage, dans la majeure partie du milieu tropical, la kaolinite soit un minéral tout à fait stable. Cependant, plus nos connaissances sur les bauxites et sur les sols des zones chaudes et humides s'accroissent, plus les exemples de l'altération de ce minéral s'accumulent (2). Si bien que KELLER a pu écrire que « la formation d'argiles bauxito-latéritiques dans l'horizon A par désilicification de tous les types d'argiles est si bien connue qu'il n'apparaît pas utile d'y insister ».

KELLER, 1964.

MEAD, 1915.

Dans le domaine des bauxites, les exemples sont nombreux. MEAD, en Arkansas (USA) admet la désilicification de la kaolinite pour donner de la gibbsite. A Weipa, Queensland, les bauxites dérivent d'argiles kaolinitiques. A Sarawak, les bauxites dérivent d'argiles, elles-mêmes issues de l'altération de roches calcoalcalines. Au Tchad, les gisements des « Koro » surmontent des argiles kaolinitiques considérées comme le matériau originel de l'alumine. Dans l'Ariège, les bauxites boehmitiques et diasporiques dérivent d'argilites où domine la kaolinite, à côté d'illite et de chlorite.

(1) Cf. au chapitre 3 la synthèse par PONCELET et BRINDLEY, 1967, de la kaolinite à partir de montmorillonite.

(2) BATES, 1960; BOICHENKO, 1942; COMBES, 1969b; FRIPIAT, 1958; FRIPIAT, GASTUCHE et COUVREUR, 1954; GOLDMAN et TRACEY, 1946; HOLMES, TAKAHASHI et SHERMAN, 1960; KUTUZOVA, 1969; LOUGHNAN et BAYLISS, 1961; PATTERSON et ROBERSON, 1961; SHERMAN, 1949, 1960; SIEFFERMANN, 1969; VERNADSKY, 1922; VINOGRADOV et BOICHENKO, 1942; WACRENIER, 1961; WOLFENDEN, 1961.

HARRISON, 1933.
 SHERMAN, 1958.
 SEGALÉN, 1957.

GENSE, 1968.

DHOORE, 1954.

BONIFAS, 1959.
 NIEDERBUDDE, 1964.

PAVER et MARSHALL, 1934.
 CHERNOV, 1956.

MUKHERJEE *et al.*, 1947.
 GASTUCHE, 1959.

DHOORE, 1954.
 GASTUCHE, DELVIGNE et FRIPIAT,
 1954.

POLZER et HEM, 1965.

MILLER, 1965.

PEDRO et BERRIER, 1966.
 PEDRO, 1967a, 1969.

Dans le domaine des sols, les exemples sont particulièrement nombreux. HARRISON, en Guyane britannique admet que la gibbsite dérive de la kaolinite par altération. Aux Hawaii, les pédologues américains indiquent des transformations de ce genre. A Madagascar, SEGALÉN note que la gibbsite est un constituant essentiel des sols des hauts plateaux et de la côte Est ; il a montré que la gibbsite prenait la place de la kaolinite dans les profils de sols dérivés de roches volcaniques. Par la suite, GENSE, aboutissait à une conclusion analogue. En Afrique, des constatations du même genre étaient faites. Au Congo, DHOORE notait, d'ailleurs, une relation entre les caractéristiques morphologiques de la kaolinite et la présence de gibbsite. Lorsque la gibbsite est absente, la cristallinité de la kaolinite est bien meilleure que lorsqu'il y a à la fois kaolinite et gibbsite. En Guinée BONIFAS, en Malaisie NIEDERBUDDE concluaient à une destruction de la kaolinite pour former de la gibbsite. Au Cameroun et aux Hawaii, la gibbsite dérive d'halloysite ou de métahalloysite. Sans doute, y-a-t-il encore bien davantage d'observations de ce genre.

Comment peut-on rendre compte de cette altération ? Les organismes vivants ont été invoqués ; ils puisent dans la kaolinite, la silice dont ils ont besoin, libérant ainsi l'alumine. Au laboratoire, également, les possibilités d'altération de la kaolinite ont été examinées. Déjà, avec PAVÉ et MARSHALL, CHERNOV, on savait qu'un lessivage d'un matériau argileux par un acide faible ne permettait pas d'obtenir une argile H, mais une argile Al-H. Une quantité assez faible d'Al du réseau est extraite de celui-ci et vient se fixer à l'extérieur des micelles. Une succession de lessivages avec des solutions d'acides dilués, alternant avec des dessiccations, amène « l'expulsion » de quantités croissantes d'aluminium. Il se peut donc que les conditions de ce processus, que l'on ne peut manquer de rapprocher de celles du climat guinéen où alternent pluie et sécheresse, soient dans une certaine mesure responsables de l'individualisation de l'alumine. Par ailleurs, différents auteurs comme MUKHERJEE, GASTUCHE, ont lessivé des sols par des solutions salines et ont extrait des quantités appréciables d'alumine. L'examen au microscope électronique de la surface de kaolinites a été fait par DHOORE, par GASTUCHE *et al.* A la surface des cristallites, on note de petites taches finement ourlées, attribuées aux premiers stades de corrosion du réseau cristallin. Ces auteurs ont traité des kaolinites par des réactifs polaires et ont réussi à provoquer une rupture des ponts hydrogène qui maintiennent la cohésion des feuillets, et donc à séparer ceux-ci.

POLZER et HEM montrent qu'entre pH 3,2 et 4,0, la kaolinite dans l'eau perd de la silice et des ions aluminium au bout de seize mois.

Avec les réactifs acides (acide oxalique en particulier), on note une attaque du réseau lui-même. Les transformations subies par la matière organique dans l'horizon de surface sont susceptibles de donner naissance à des produits capables d'attaquer, à la longue, les matériaux kaolinitiques. MILLER, envisage l'attaque de minéraux argileux par les bordures pour la kaolinite, par les bordures et les cavités hexagonales pour les montmorillonites avec rupture des liaisons entre Al et O et OH par les ions H^+ . Il revenait à PEDRO et ses collaborateurs, le mérite de montrer qu'on pouvait, en lessivant dans un soxhlet de la kaolinite par un courant d'eau, aboutir à un hydroxyde d'aluminium. En utilisant de l'eau pure à un pH voisin de la neutralité, le produit obtenu est la boehmite. En utilisant de l'eau chargée de gaz carbonique à un pH voisin de 5,7, le produit obtenu est de la gibbsite. Dans le ballon, on recueille la silice en solution.

PEI YUAN CHEN, 1969.

Mais ici, un nouveau problème se présente, le passage de la kaolinite en hydroxyde peut s'effectuer de deux façons. La kaolinite perd définitivement sa silice et l'alumine s'organise rapidement en gibbsite. C'est le cas, semble-t-il, le plus fréquent. Mais, à diverses reprises, on a envisagé que le passage de la kaolinite à la gibbsite se fasse par l'intermédiaire d'un produit amorphe du type allophane.

Quoiqu'il en soit, il semble bien que la cause est maintenant entendue. Un lessivage abondant, un bon drainage susceptible d'enlever la silice sont les conditions qui permettent la destruction de la kaolinite en hydroxyde d'aluminium.

7.3.6. Kaolinite ou gibbsite

DIDIER de SAINT-AMAND, 1968.
BISCAYE, 1965.
GREENWOOD, 1972.
SWINDALE et FAN, 1967.

Dans les sédiments, on assiste à une certaine stabilité de la gibbsite. C'est le cas dans les sédiments lacustres du lac Alaotra (Madagascar) et dans ceux déposés au large de l'Afrique occidentale ou du Brésil. Son origine est assurément continentale et les conditions de dépôt apparaissent propres au maintien de l'hydroxyde. Par contre, au voisinage des Hawaï, on a observé une conversion de gibbsite en chlorite.

HARDY et RODRIGUES, 1939.

TAMURA *et al.*, 1953.

Dans un certain nombre de sols, au lieu d'observer la filiation kaolinite-gibbsite, on observe l'inverse. A Trinidad, HARDY et RODRIGUES constatent que l'altération des roches basiques produit d'abord de la gibbsite mais que, au-dessus de celle-ci dans le profil, apparaît de la kaolinite. TAMURA et JACKSON admettent que la silice s'introduit entre les plans d'hydroxydes avec possibilité de formation d'allophane ou de kaolinite. SEGALEN fait une observation analogue à Antalaha (Madagascar). LAJOINIE et BONIFAS notent que le pain d'épice gibbsitique est surmonté d'une argile kaolinitique. NOVIKOFF, au Congo, note que la gibbsite apparaît d'abord, puis la kaolinite dans l'altération des roches calcoalcalines.

SEGALEN, 1957.
LAJOINIE et BONIFAS, 1961.
NOVIKOFF, 1969.

Dans tous ces cas, la silicification de la gibbsite en kaolinite paraît s'imposer.

WAEGERMANS, 1951.
LENEUF, 1959.
SYS *et al.*, 1961.
BOURGEAT, 1970.
SHERMAN, 1949.
TANADA, 1951.

Par ailleurs, sur d'immenses étendues du milieu équatorial ou de la partie humide du milieu tropical, les sols contiennent presque uniquement de la kaolinite. Ceci est particulièrement net au Zaïre et au Congo, au Sud Cameroun, au Gabon, en Côte-d'Ivoire (partie Sud). Ceci avait conduit SYS à donner aux sols du Congo (Zaïre) le nom de kaolisols. Par contre, dans les sols de Madagascar et des Hawaï, la gibbsite est un minéral souvent prépondérant.

Des observations sur le terrain et des travaux de laboratoire, peuvent nous aider à résoudre ce problème à première vue assez ardu.

STAS, 1959.

DELVIGNE, 1965.
D. MARTIN, 1966.

L'influence du drainage apparaît fondamentale. Un bon écoulement des solutions est essentiel pour que l'on observe la formation de gibbsite aux dépens de la kaolinite. STAS observe au Congo, que la gibbsite est présente au-dessus de la nappe phréatique, tandis que la kaolinite est, au contraire, au-dessous de cette nappe. DELVIGNE, D. MARTIN notent que, sur un versant, la gibbsite est présente en haut et la kaolinite en bas. D'autres auteurs (1) insistent sur le drainage dans le profil et dans le paysage tout entier. Une excellente illustration est fournie par GRANT dans l'étude des relations entre

GRANT, 1964.

(1) MILLOT, 1964; SEGALEN, 1965; DAMOUR, 1969.

BLANC et MONTPEYROUX, 1970.

kaolinite et gibbsite. Au-dessus de la roche-mère (granite ou gneiss à plagioclases), la kaolinite augmente de taille jusqu'à la limite des horizons C et B ; puis elle décroît dans l'horizon A, tandis que la gibbsite augmente. La diminution de la taille des particules est attribuée à la dissolution de la kaolinite, accompagnée d'une augmentation corrélative de la gibbsite. Mais, il y a toujours des cas particuliers et on a signalé l'exemple de galets volcaniques emballés dans une matrice sableuse et dans une situation favorable au lessivage qui ont donné naissance à de l'halloysite. L'environnement quartzueux en est sans doute responsable.

TARDY, 1969.

La silice provenant de l'altération de la kaolinite migre vers le bas et réagit avec la gibbsite pour reformer de la kaolinite, ceci expliquerait l'abondance et la belle cristallisation de ce minéral dans l'horizon B. Il y aurait ainsi deux gibbsites : l'une, formée directement à partir des minéraux primaires, l'autre dérivée de la kaolinite ; deux kaolinites l'une issue des minéraux primaires, l'autre résultant de la combinaison de la gibbsite et de la silice.

VERNET, 1962.

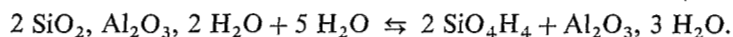
Dans l'Aveyron, l'altération de plagioclases fournit de la gibbsite assez abondante vers un mètre de profondeur. Mais cette gibbsite disparaît vers la surface, alors que des minéraux argileux (interstratifié illite-vermiculite et vermiculite), peu abondants jusque là, remplacent l'hydroxyde. Il est alors admis qu'il y a eu silicification de la gibbsite.

Pour VERNET, la filiation gibbsite-halloysite par l'intermédiaire d'un produit de type allophanique paraît également s'imposer.

NICOLAS et VERDIER, 1964, 1965.

Par ailleurs, l'approvisionnement en silice est un facteur important. Les immenses surfaces d'aplanissement africaines sont « taillées » dans des matériaux dérivés de roches métamorphiques ou plutoniques riches en quartz. Au Vénézuëla, sous une pluviométrie élevée, des altérations de roches acides riches en quartz ne contiennent que de la kaolinite. Malgré sa faible solubilité, le quartz doit être capable d'approvisionner en permanence, les solutions du sol en silice et empêcher la formation d'hydroxydes. Les roches basiques sans quartz et contenant des plagioclases calciques pauvres en silice sont les matériaux d'élection pour la synthèse des hydroxydes.

Les travaux de laboratoire de nombreux chimistes et physico-chimistes ont permis de déterminer les domaines de stabilité des différents constituants qu'il est possible d'obtenir à partir d'un feldspath. Des nombreuses équations présentées, on retiendra la suivante :



Le passage de la kaolinite à la gibbsite est une réaction d'équilibre. Vu la très faible solubilité des produits alumineux, c'est en fait la silice qui orientera la réaction dans un sens ou dans l'autre.

MILLOT et FAUCK, 1971.

Cet équilibre a été étudié par de nombreux auteurs (1). Le diagramme reproduit (fig. 27) dérive de celui présenté par MILLOT et FAUCK. Il vient éclairer l'équation précédente. Entre 120 et 1,25 ppm, la silice en solution peut être utilisée pour la synthèse de la kaolinite ; pour des teneurs supérieures à 6 ppm, la silice provient uniquement de produits amorphes. Au-dessous de cette teneur, elle peut provenir aussi de quartz. Lorsque les teneurs sont inférieures à 1,25 ppm, la gibbsite peut apparaître.

Par conséquent, ces équations et graphiques permettent de comprendre que la formation de la gibbsite n'est possible que si la silice est convenablement évacuée, au point de rendre les teneurs dans les solutions du sol trop faibles

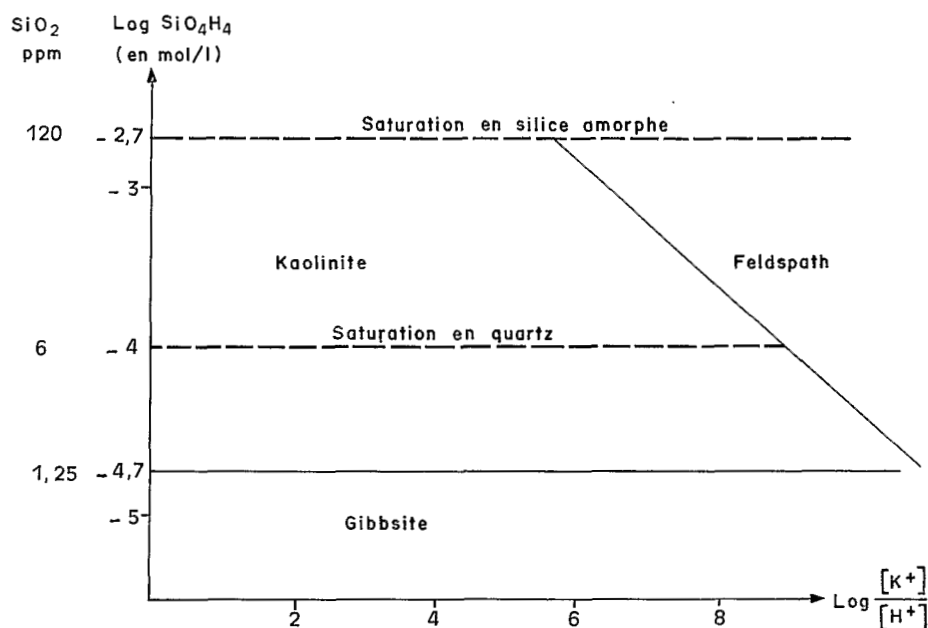


FIG. 27. — Diagramme de stabilité de la série feldspath-kaolinite-gibbsite suivant les teneurs en silice et cations (d'après DE KEYSER, 1964).

(inférieures à 1,25 ppm) pour que la réaction ait lieu de la droite vers la gauche. Ceci se produit lorsque l'altération est intense et surtout l'évacuation des solutions assurée.

Dans le cas où l'altération est intense, avec une bonne évacuation, mais où un réapprovisionnement permanent en silice se produit, la kaolinite se maintient. Kaolinite et gibbsite ne sont seules présentes dans un sol que si les teneurs en bases sont suffisamment faibles, sinon la montmorillonite apparaît.

Par ailleurs, l'équation précédente examinée sous le point de vue thermodynamique, indique une libération d'énergie ($\Delta F_r = -210$ Kcal) dans le sens de la formation de silice et de gibbsite. Ce dernier produit est donc stable, par rapport à la kaolinite et la silicification de la gibbsite apparaît difficile.

Par conséquent, si l'on cerne de mieux en mieux les conditions dans lesquelles on peut obtenir de la gibbsite à partir de la kaolinite, des difficultés théoriques sérieuses apparaissent lorsqu'on envisage l'opération inverse. Il y aura donc lieu de vérifier si d'autres explications que celle proposée ne sont pas possibles dans le cas de cette « silicification apparente » de la gibbsite.

Cet ensemble de résultats de terrain et de laboratoire montre que le couple kaolinite-gibbsite est lié pour une très large part aux conditions de station qui règlent l'élimination de la silice. Il n'y a donc pas lieu de séparer sur des bases bioclimatiques, allitisation et mono-siallisation. Ces deux processus sont étroitement liés et ne sont finalement dissociés que dans des circonstances très particulières.

(1) WOLLAST, 1961, 1963 ; DE KEYSER, 1964 ; GARRELS et CHRIST, 1965 ; SWINDALE et UEHARA, 1966 ; KITTRICK, 1969.

7.3.7. Transformation des hydroxydes entre eux

Les divers hydroxydes et l'oxyde d'aluminium n'ont pas du tout la même importance dans les sols (et les bauxites). La gibbsite est de loin le composé le plus souvent observé dans les sols. La boehmite est un produit banal des bauxites associées au calcaire. Le diaspore est également un produit des bauxites. Le corindon est inconnu dans les sols et rare dans les bauxites.

Dans quelles conditions ces différents produits peuvent-ils apparaître et se transformer éventuellement l'un dans l'autre. On a vu au chapitre 3, comment on pouvait apprécier la stabilité d'un hydroxyde dans un contexte de température et de pression déterminé. Il est très peu probable que, si on peut passer d'un corps plus hydraté à un autre moins hydraté, on puisse faire l'opération inverse. Avec la chaleur, la gibbsite se transforme irréversiblement en boehmite, comme dans les bauxites de l'Ayrshire. Les relations d'un hydroxyde avec les conditions de potentiel rédox apparaissent fortuites et sans fondements physico-chimiques. Les relations avec le pH semblent dans la nature plaider pour une parenté pH acide-gibbsite et pH neutre ou alcalin-boehmite, mais il semble qu'il y ait là matière à de nouvelles recherches. Certains auteurs enfin pensent qu'il y a une succession gibbsite → boehmite → diaspore en fonction du temps et que généralement la gibbsite est associée, dans les bauxites, aux sédiments récents, la boehmite aux sédiments de l'ère secondaire et le diaspore aux sédiments de l'ère primaire. Enfin, le métamorphisme intervient lui aussi et le schéma suivant a été établi.

de LAPPARENT, 1935.

TERENTEVA, 1958.

<i>degré du métamorphisme</i>	<i>produit alumineux</i>
diagénèse, stade primitif de l'épigénèse	gibbsite
épigénèse tardive	boehmite et gibbsite
stade primitif du dynamométamorphisme	boehmite
dynamométamorphisme	diaspore, boehmite, leptochlorite
métamorphisme hydrothermal	diaspore, boehmite, chloritoïde, chlorite
métamorphisme thermique	corindon, diaspore
métamorphisme thermique profond	corindon, sillimanite.

On ne possède que peu de données précises sur les conditions de genèse du diaspore dans la nature. Cet hydroxyde ne s'observe que dans des terrains très anciens susceptibles d'avoir été intéressés par un métamorphisme léger au cours des orogénèses. L'importance du temps n'est pas à exclure puisque pour ALLEN, ce sont des circulations d'eau dans des sédiments primaires qui ont pu venir à bout des minéraux argileux en les transformant en diaspore.

En tous cas, la présence de diaspore dans les sols est tout à fait exceptionnelle.

ALLEN, 1955.

7.3.8. Séquences d'altération complexes

Dans ce chapitre, ainsi que dans le précédent, on a montré, dans le but de clarifier l'exposé, des séquences partielles, avec comme point de départ soit des minéraux primaires, soit des minéraux secondaires. Mais, il va de soi que dans la nature, il est possible de saisir un certain nombre de séquences d'altération avec un nombre élevé d'intermédiaires, partant d'un minéral primaire et aboutissant à une kaolinite ou à un hydroxyde.

GORBUNOV, 1969.

Avec un grand nombre de minéraux alumineux, il est possible de trouver de nombreux maillons d'une chaîne d'altération dont on donne quelques exemples ci-après.

SAND, 1956.

SAND, en étudiant les sols de la partie Sud des Appalaches a proposé la séquence suivante :

feldspath \rightarrow mica \rightarrow kaolinite.

GLENN et NASH, 1964.

Le mica envisagé ici est peut-être la séricite ; aucun intermédiaire entre le mica et la kaolinite n'est signalé. Par contre, avec GLENN et NASH, dans leur étude des sols « reddish-brown lateritic » du sud de l'état du Mississippi, on a la séquence :

mica \rightarrow mica ouvert \rightarrow minéraux \rightarrow kaolinite \rightarrow gibbsite
privé de K^+ gonflants 2/1

LOUGHNAN, GRIM et VERNET, 1962.

En Australie, l'étude de l'altération des schistes de Sydney par LOUGHNAN *et al.* a fourni la séquence suivante :

illite \rightarrow illite \rightarrow interstratifié I-M \rightarrow montmorillonite \rightarrow kaolinite.
privée de K^+

WILSON, 1967.

L'altération de la biotite a été étudiée par WILSON qui observe le remplacement du potassium par d'autres ions hydratés, l'oxydation du fer ferreux en ferrique pour former de la vermiculite. Un intergrade alumineux vermiculite-chlorite se forme ensuite ; il est remplacé enfin par de la kaolinite (et même un peu de gibbsite) :

biotite \rightarrow vermiculite \rightarrow interstratifié V-Ch. \rightarrow kaolinite \rightarrow gibbsite.

THEISEN, 1966.

Au Kenya, THEISEN étudie une séquence de sols dérivés de roches cristallines. Elle est la suivante :

chlorite \rightarrow interstratifiés \rightarrow kaolinite/halloysite \rightarrow gibbsite.

KASHTANOV, 1969.

Une séquence du même genre a été fournie par KASHTANOV (*cf.* chap. 9). Une roche basique s'altère : on retrouve alors dans le profil du bas vers le haut, des intermédiaires 2/1 puis 1/1 et au sommet des hydroxydes.

7.4. CONCLUSIONS

L'étude du phénomène d'altération fait apparaître sa complexité. Si l'altération contribue à la pédogénèse, elle ne saurait être confondue avec elle. En effet, la pédogénèse comprend : et l'altération des minéraux des roches, et les modifications subies par les nouveaux produits dans le profil. La différenciation pédologique se traduit par le réarrangement des produits de l'altération en horizons avec incorporation de matière organique. Dans cette optique, il n'y a pas d'altération ferrallitique, mais une hydrolyse acide très poussée des minéraux primaires suivie de synthèses, avec mise en place à partir d'une zone d'altération très épaisse, d'un profil de sol ferrallitique. De même, il n'y a pas d'altération podzolique mais une altération quantitativement modérée des produits primaires sur laquelle se surimpose une chéluviation assez puissante due à la matière organique, avec organisation d'un profil où les horizons ont des caractéristiques particulières.

Pour plus de clarté dans l'exposé, mais sans que ceci se retrouve toujours dans les conditions naturelles, les opérations d'altération ont été décomposées en deux temps. Le premier se produit au niveau des minéraux primaires, et concerne les modifications subies par ces minéraux au contact de l'eau, c'est-à-dire, par dissolution hydrolyse et synthèse. Cette altération est fonction de la quantité d'eau disponible et de l'énergie avec laquelle elle peut agir, de la possibilité d'évacuation des déchets. Il se forme alors ce que POLYNOV a appelé « croûte d'altération », d'autres, « zone d'altération », « saprolite », etc. Elle est mince actuellement, dans les milieux tempérés et polaires, très épaisse près de l'équateur.

POLYNOV, 1935.

Le deuxième stade a lieu dans la zone d'altération elle-même. En plus de l'eau qui continue d'agir, interviennent les facteurs biotiques. La matière organique s'accumule de manière variée à la partie supérieure du sol. Des produits solubles parcourent une partie des profils. Les uns et les autres agissent sur les constituants de la croûte d'altération. De plus, des êtres vivants, de taille variée, les animaux (rongeurs, vers, insectes), les végétaux au système racinaire périodiquement renouvelé, contribuent activement au mélange de plusieurs décimètres, voire plusieurs mètres de matériau. Les modifications apportées par toutes les manifestations de la vie viennent compléter, renforcer celles de l'eau.

C'est dans les matériaux de l'altération que se produit la différenciation pédologique à proprement parler. Elle se manifeste par des migrations, et des accumulations de substances. Dans le milieu tempéré et dans certaines parties du milieu tropical (les plus sèches) l'altération est modeste, voire très faible, mais la différenciation est variée et tend à masquer les effets de l'altération. Par contre, dans les zones chaudes et humides, l'altération prend une place prépondérante et apparaît nettement séparée de la zone où se produit la différenciation pédologique. Dans les sols ferrallitiques, la zone d'altération est le plus souvent beaucoup plus épaisse que la zone où se produisent les processus de différenciation du sol, si bien qu'on a souvent confondu altération et ferrallitisation. C'est ce qu'exprime GERASIMOV lorsqu'il écrit que « en zone tempérée, la frontière entre altération et processus de formation du sol est difficile à établir et maintenir. Il n'en est pas de même dans la zone chaude et humide où les deux niveaux sont distincts et souvent d'épaisseur fort différente ».

GERASIMOV, 1968.

Les produits alumineux dans différentes catégories de sols

8.1. INTRODUCTION : MODE DE DÉFINITION DES DIFFÉRENTS MILIEUX NATURELS

La répartition des sols à la surface du globe est sous la dépendance des facteurs de formation du sol. Ceux-ci sont peu nombreux et, d'une manière générale, une importance particulière est accordée aux facteurs climatiques (précipitations et température) qui conditionnent eux-mêmes, dans une large mesure, les facteurs biotiques (liés aux organismes vivants, animaux et végétaux). C'est sur la comparaison de la répartition des climats et des sols qu'est fondée la loi de la zonalité que l'on doit à DOKOUTCHAEV et SIBIRTSEV. C'est bien l'étude comparée de la bioclimatologie et des sols qui a permis à la pédologie de prendre son essor en tant que discipline scientifique à la fin du siècle dernier.

Mais, d'autres facteurs interviennent et prennent une importance qui ne doit pas être sous-estimée. Les conditions de drainage, liées essentiellement à la topographie sont susceptibles de provoquer des modifications dans les types de sols, sans rapport direct apparent avec les conditions bioclimatiques. Les roches-mères, dans la mesure où elles influent sur la perméabilité, ou bien, par leurs constituants, sur la nature des organismes vivants, peuvent aussi intervenir. L'histoire géologique et géomorphologique d'un lieu ou d'une région doit également être bien connue. Le mérite revient à KOVDA d'avoir montré qu'en Europe, et aussi en Amérique, l'évolution des sols a été modifiée, voire arrêtée, par l'orogénèse alpine, par la succession de glaciations, les différentes périodes de froid aride du quaternaire, les modifications du niveau de base qui ont accompagné la fonte des glaciers, etc. Les sols des régions intéressées par ces phénomènes ont été bouleversés au point qu'on doit considérer que la plupart d'entre eux sont jeunes à l'emplacement de l'orogénèse alpine, très jeunes ailleurs.

Dans d'autres régions du globe, sur de très vastes étendues, ont prévalu le calme tectonique, l'absence des glaciers, la pérennité de climats diversement humides mais toujours chauds. Ces régions ont tout de même subi des perturbations dans l'évolution du relief, se traduisant par l'ablation de sols ou, tout au moins, le remaniement de la plupart d'entre eux. Il en résulte qu'il n'est pas toujours très justifié de comparer sur la base des climats actuels des sols qui

KOVDA, 1965.

KOVDA et SAMOYLOVA, 1966.

ont subi une évolution très différente dans le passé, comme on est toujours tenté de le faire.

Aussi, on essaiera dans ce chapitre de définir un certain nombre de milieux géographiques en intégrant toutes les caractéristiques qui permettent de tenter d'expliquer pourquoi les sols ont l'aspect et les propriétés que nous leur connaissons. On tiendra compte, non seulement des données climatiques, mais aussi des facteurs biotiques, du substrat géologique, de la géomorphologie et, chaque fois que cela sera possible, de ce que l'on sait du passé. On essaiera d'établir s'il y a une relation entre le milieu ainsi défini et les produits alumineux des sols.

PEGUY, 1961.

Pour une présentation commode des climats, on a suivi partiellement la grille de PEGUY qui considère ensemble les données de la pluie et de la température de chaque mois qualifié de la manière suivante (fig. 28) :

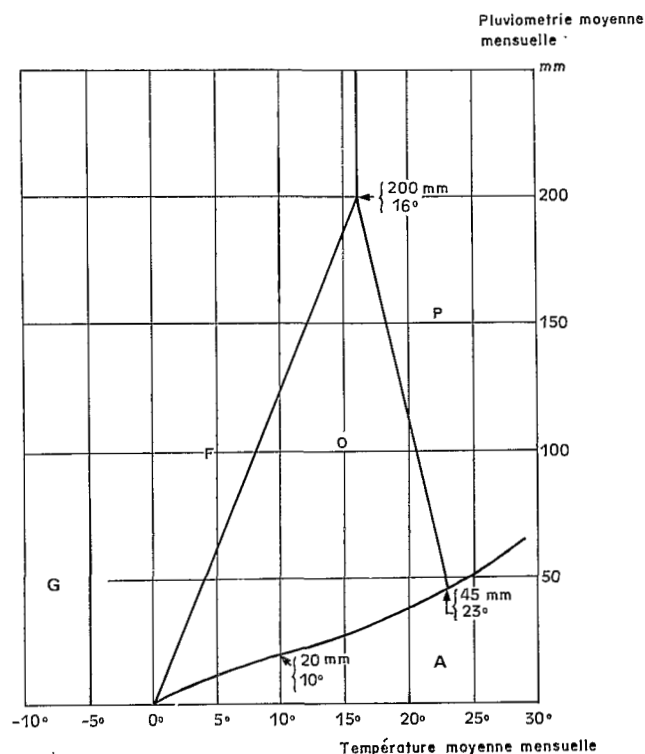


FIG. 28. — Grille permettant de déterminer le caractère climatique dominant d'un mois (PEGUY, 1961), à savoir :

G : glacial ; F : froid ; O : optimum (ou tempéré) ; P : pluviothermique ; A : aride.

— *mois glacial* : la température moyenne est inférieure à -5° , quelles que soient les précipitations ;

— *mois froid* : la température est comprise entre 0° et -5° pour les faibles précipitations ; elle peut être plus élevée à mesure que les précipitations augmentent ;

- *mois optimum ou tempéré* : la température n'est ni trop froide (0°), ni trop élevée (23°) ; les précipitations ne dépassent pas 200 mm à 16° ;
- *mois aride* : la température varie de 0° à 30° ; mais les précipitations ne dépassent pas 50 mm ;
- *mois pluviothermique* (1) : les précipitations sont toujours supérieures à 50 mm et la température à 16° .

En combinant les données des différents mois, on peut donner une définition relativement simple des climats, suffisante pour le but poursuivi. Les données géologiques, phytogéographiques et pédologiques sont fournies par les nombreux atlas et cartes établis par des organismes internationaux et nationaux. Elles sont disponibles maintenant pour l'ensemble du monde, avec toutefois un degré de précision différent d'un endroit à un autre mais suffisant pour cette étude.

Les milieux suivants ont été retenus : polaire, tempéré, méditerranéen (2), subtropical, tropical, équatorial et désertique. Leur répartition est synthétisée dans la figure 29. Ils sont déterminés, d'abord, par les facteurs climatiques auxquels on associe les autres facteurs énumérés précédemment. On examine les produits alumineux des sols que l'on observe dans ces différents milieux et on essaie de savoir s'ils résultent d'héritage, de transformation ou de synthèse.

S'il est encore possible de déterminer les caractéristiques d'un milieu, il n'est pas toujours commode d'en donner les limites avec précision. On passe toujours d'un milieu à un autre par des gradations (comme pour les sols, les intergrades sont fréquents).

MILLOT, 1964.

8.2. LE MILIEU POLAIRE

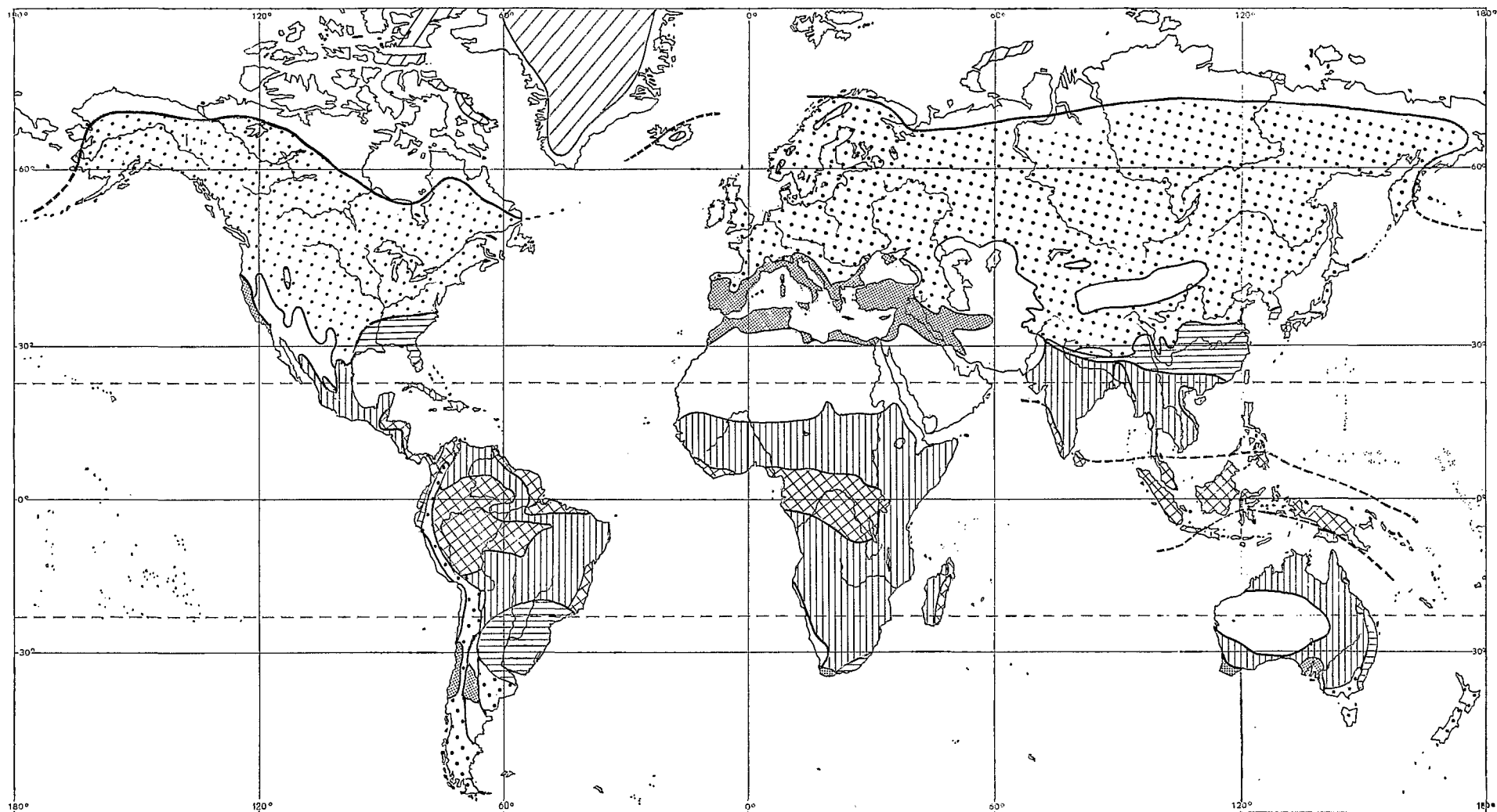
8.2.1. Présentation du milieu





La zone géographique occupée par ce milieu est située dans les deux hémisphères, à proximité des pôles. Une partie des terres émergées est occupée par des calottes glaciaires (Groenland, partie de la Terre de Baffin, de la Terre d'Ellesmere, de la Nouvelle Zemble, continent antarctique, etc.). On peut leur rattacher certaines parties élevées des chaînes de montagne toujours couvertes de neige ou de glace, même à des latitudes faibles (certaines parties hautes des montagnes, au Canada, en Alaska, au Chili, dans l'Himalaya par exemple). Sous les glaciers, a lieu un intense broyage mécanique des sols qui ont pu exister antérieurement et de divers débris rocheux. Ils subissent un fractionnement qui peut aboutir à des sables, des limons et même des argiles. Cette action mécanique intéresse également le milieu tempéré. A côté des zones occupées par les glaciers existent de vastes espaces libres. Il s'agit du Nord du Canada, de l'Alaska, de la Sibérie, du Groenland et de l'Antarctique.

(1) Ce terme a été préféré à celui de « tropical » proposé par PEGUY. Il signifie à la fois chaud et pluvieux. Le mot tropical s'applique dans ce texte à un régime climatique particulier.

(2) Le terme de « xérothermique » proposé par GAUSSEN et BAGNOULS apparaît préférable à méditerranéen, géographiquement restrictif, mais consacré par l'usage.

BAGNOULS et GAUSSEN, 1957.



 Milieu polaire et glace
 Milieux tempérés et froids
 Milieu méditerranéen
 Milieu désertique




 Milieu subtropical
 Milieu tropical
 Milieu équatorial

FIG. 29. — Répartition des différents milieux à travers le monde

Le climat est caractérisé par au moins 3 à 6 mois glacials, pendant lesquels le sol, s'il existe, est gelé; 3 à 5 mois sont froids et la période restante, assez courte, est tempérée. Les précipitations sont généralement faibles avec moins de 500 mm. La température du mois le plus froid est comprise entre -25° et -5° ; celle du mois le plus chaud ne dépasse pas 10° . Un à douze mois ont une température inférieure à 0° .

La végétation est connue sous le nom de taïga et de toundra, qui désignent respectivement une forêt plus ou moins continue de conifères et une formation végétale discontinue à base de lichens, buissons et petits arbres. Il existe également de vastes zones sans végétation, représentant de véritables déserts polaires.

Il n'y a pas, semble-t-il, de dominance d'une roche-mère quelconque dans cette zone. On en connaît une grande variété, dans les roches sédimentaires, métamorphiques ou éruptives. La topographie est dans l'ensemble relativement plane; mais certaines régions, comme l'Alaska ou certaines parties de la Sibérie septentrionale, sont occupées par des chaînes de montagne.

8.2.2. Tendances de la pédogenèse

Les grandes tendances de la pédogenèse dans ce milieu sont de mieux en mieux connues, grâce aux travaux des pédologues canadiens, américains et surtout soviétiques, dont il faudrait citer un très grand nombre ici (1).

On peut distinguer trois zones assez différentes. La zone désertique est caractérisée par des précipitations très réduites, une absence quasi-totale de végétation. Les sols sont gelés pendant une grande partie de l'année; les éléments fins sont peu abondants et facilement déplacés par le vent. Les cailloux sont mis en relief. On observe des efflorescences salines (sulfates et carbonates).

Lorsque les précipitations sont plus abondantes, la végétation est de type taïga ou toundra. Le sol gèle pendant une longue période de l'année et dégèle pendant quelques mois, en surface seulement, tandis que la partie inférieure ne dégèle pas. Il en résulte que le drainage est très médiocre et que les phénomènes d'hydromorphie sont prépondérants. Beaucoup de sols présentent des horizons de pseudo-gley ou de gley avec une certaine accumulation de matière organique. C'est ainsi que pour GERASIMOV et GLAZOVSKAYA, le sol à gley de toundra (2) domine dans la zone polaire soviétique. Pour d'autres auteurs, on passe des sols arctiques de toundra sans gley aux sols de toundra à gley vers les régions plus méridionales. Le permafrost est généralement proche de la surface (30 à 40 cm); il y a moins de gley que sous une toundra plus méridionale; on note un faible lessivage du sol et une altération très réduite; le mélange des fractions solides et liquides du sol est très ralenti. La surface du sol est souvent bosselée par les effets du gel, avec des formes géométriques particulières.

En Alaska, le sol à gley de toundra paraît très répandu, lorsqu'il n'y a pas de dégel. Dans certains endroits à meilleur drainage apparaît le sol brun arctique (3) qui correspond à une forte accumulation de matière organique

GERASIMOV et GLAZOVSKAYA, 1960.
IVANOVA *et al.*, 1961.
IVANOVA, 1965

TEDROW *et al.*, 1955.
TEDROW, 1966, 1968.
MIKHAILOV, 1961.
ALLAN *et al.*, 1969.

(1) CLARIDGE et CAMPBELL, 1968; DOUGLAS et TEDROW, 1960; FEUSTEL, DUTILLY et ANDERSON, 1939; IVANOVA, 1965; KARAVAYEVA *et al.*, 1965; KREIDA, 1958; SOKOLOV et SOKOLOVA, 1962; SVATKOV, 1958; UGOLINI, 1967.

(2) « Toundra gley soil » dans *Sov. Soil Sci.*; « gleyic toundra soil » dans *Soil Sci.*

(3) « Arctic brown soil » suivant TEDROW *et al.*, « Histic pergelic cryaquept » selon ALLAN *et al.*

acide et pauvre en bases, alors que l'horizon C sous-jacent est alcalin, avec un degré de saturation tendant vers 100 %.

ZABOYEVA, 1958, 1965.
TARGULYAN, 1959.
KREIDA, 1958.
KARAVEYEVA *et al.*, 1965.
KAURICHEV, 1967.

Si le dégel est très profond ou la couche gelée lointaine, la tendance à la podzolisation est nette, associée à la formation de pseudo-gley ou de gley. Plusieurs auteurs soviétiques ont décrit des podzols à gley dans différentes régions septentrionales, avec une température moyenne annuelle inférieure à 0° et des précipitations de 500 mm. Dans le bassin de la Vychegda par exemple, le sol décrit par ZABOYEVA ne comporte pas d'horizon A₀, mais un horizon gris bleuté A_{2g}, avec quelques taches rouille ou brunes.

Dans les régions plus arides, les sols sont neutres et quasi-saturés. Ils deviennent acides en surface, avec parfois accumulation de matière organique ; puis en profondeur, il peut y avoir réduction et oxydation de fer dans les horizons de gley et pseudo-gley.

8.2.3. Le sort de l'aluminium

TARGULYAN, 1959.

En ce qui concerne l'altération des minéraux et des roches, elle est très faible mais non nulle. TARGULYAN signale que les rapports silice/alumine des sols dérivés de basalte et de granite montrent qu'il y a toujours une légère diminution par comparaison avec les roches.

FEUSTEL *et al.*, 1939.
TEDROW et HILL, 1955.
DREW et TEDROW, 1957.

Les données sur les minéraux argileux sont encore peu abondantes ; les auteurs nord-américains indiquent que « hydrous mica » est le minéral dominant, à côté d'un peu d'illite et de kaolinite ; cette dernière est assez constante. Les auteurs soviétiques signalent la présence d'hydromicas et l'apparition de beidellite au fur et à mesure qu'on se dirige vers le Sud. Les minéraux sont de taille réduite, de cristallinité médiocre. ALLAN *et al.*, en Alaska, indiquent la présence de kaolinite, de minéraux chloritisés, dus à l'alternance de séchage et l'humectation. Dans le Nord de l'Alaska, un minéral à 10 Å est dominant.

TARGULYAN, 1959.
ZABOYEVA, 1958.
ALLAN, BROWN et RIEGER, 1969.

Ce milieu apparaît marqué par l'héritage, puisque les minéraux micacés abondent. Mais les minéraux typiquement néoformés, quoique peu abondants, commencent à apparaître (kaolinite ou beidellite), lorsque l'on s'éloigne du milieu polaire proprement dit. Un peu d'aluminium échangeable est signalé par ZABOYEVA dans les podzols à gley très acides, ce qui annonce le milieu suivant.

ZABOYEVA, 1958.

Par conséquent, dans le milieu polaire, en dehors des zones désertiques, l'alternance du gel et du dégel favorise une hydromorphie de surface avec formation de gley, et accumulation locale de matière organique. L'aluminium est surtout inclus dans des minéraux interstratifiés ou 2/1 hérités ; une faible partie appartient à des minéraux néoformés ou se présente sous forme ionique.

8.3. LE MILIEU TEMPÉRÉ

8.3.1. Caractéristiques du milieu

Le milieu tempéré occupe une aire géographique considérable dans les deux hémisphères : Sud du Canada, majeure partie des USA ; majeure partie de l'Europe, la partie méridionale de la Sibérie, la partie Sud de la République Argentine et du Chili, l'extrême Sud-Est du continent australien et la Nouvelle

Zélande. On peut y rattacher certaines parties des massifs montagneux situés en zone intertropicale.

Du point de vue climatique, la caractéristique majeure est l'abondance des mois « optima » au nombre de 6 à 12. Cependant, au Nord de la zone géographique, il peut exister un certain nombre de mois glacials ou froids (3 à 5) tandis que vers le Sud apparaissent des mois arides (moins de 2). C'est sur la bordure Ouest des continents (Europe et Amérique) que le nombre de mois optima est le plus élevé. La pluviométrie est généralement

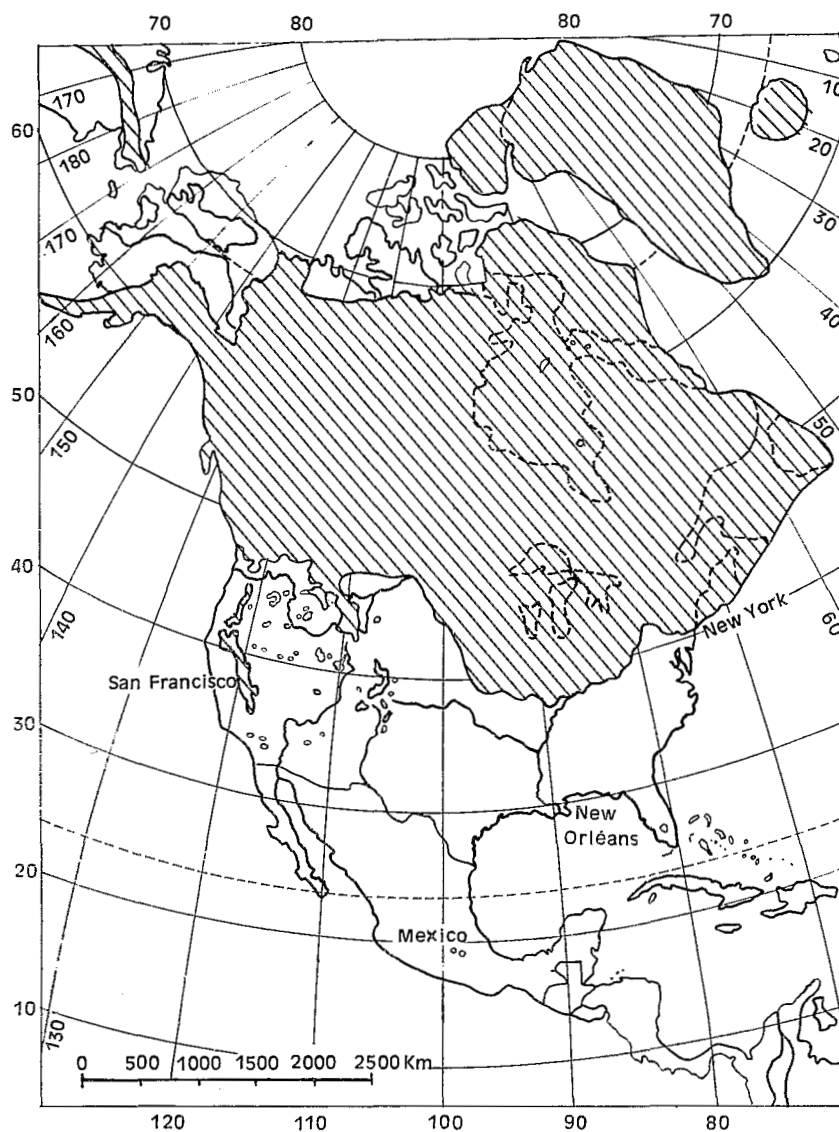


FIG. 30. — Maximum d'extension des glaciers sur l'Amérique du Nord au cours du quaternaire d'après ANTEVS.

comprise entre 300 et 1 500 mm. Le mois le plus froid a rarement une température inférieure à -5° , le mois le plus chaud peut atteindre $20-25^{\circ}$; la température moyenne annuelle est généralement inférieure à 12° . Un à cinq mois ont plus de 16° .

La végétation actuelle est très variée. Dans les régions peu habitées d'Amérique du Nord, d'URSS (d'Europe ou d'Asie), la forêt de conifères ou de feuillus est très largement répandue. Ailleurs, la forêt est réduite à certaines zones d'altitude ou à des zones volontairement maintenues plantées d'arbres. On observe également de vastes étendues herbeuses : « prairie » aux USA, « steppe » en URSS, « pampa » en République Argentine. Mais les sols de cette zone étant parmi les plus fertiles, elle est particulièrement peuplée et l'agriculture et les agglomérations en occupent de grandes superficies.

Dans cette partie du monde, les roches-mères sont surtout sédimentaires. Tous les étages de l'échelle stratigraphique sont représentés, ainsi que tous les types pétrographiques. Les roches éruptives et métamorphiques sont connues, mais occupent des étendues variables. La disposition horizontale des terrains sédimentaires est la règle, interrompue dans des régions limitées par des zones plissées (Oural, Appalaches, Alpes, Rocheuses, Andes, etc.).

Les phénomènes glaciaires ou périglaciaires qui ont intéressé cette zone au cours du Quaternaire ont ici une importance fondamentale. Une grande partie de l'Europe et de l'Amérique du Nord a été occupée par des glaciers qui ont subi des vicissitudes diverses au cours de quatre périodes principales. Ils ont laissé, sur le terrain qu'ils ont occupé, des matériaux glaciaires ayant conservé une forme et une topographie très particulières.

Ces matériaux ont pu être remaniés, redistribués par les eaux de fonte des glaciers (« glacial till », « outwash », aux USA), ou bien provoquer la formation de lacs temporaires. Ces matériaux sont souvent calcaires. Pendant les périodes glaciaires, le climat était froid avec des vents violents qui balayaient des étendues de matériaux glaciaires mal protégées par la végétation, ou certaines surfaces abandonnées par les eaux, lors des régressions marines. Les fines particules soulevées par ces vents se sont déposées ailleurs et ont constitué ce loess si fréquent en Amérique du Nord et du Sud, en Europe, en Asie

Alpes	Inlandis scan- dinave	Améri- que du Nord	Début de la période
Gunz		Nébra- ska	1 000 000
Mindel	Elster	Kansas	500 000
Riss	Saale	Illinois	200 000
Wurm	Vistule	Wiscon- sin	70 000

TABLEAU 11. — Les principales périodes glaciaires en Europe occidentale et en Amérique du Nord au cours du Quaternaire. D'après LLIBOUTRY, 1963.

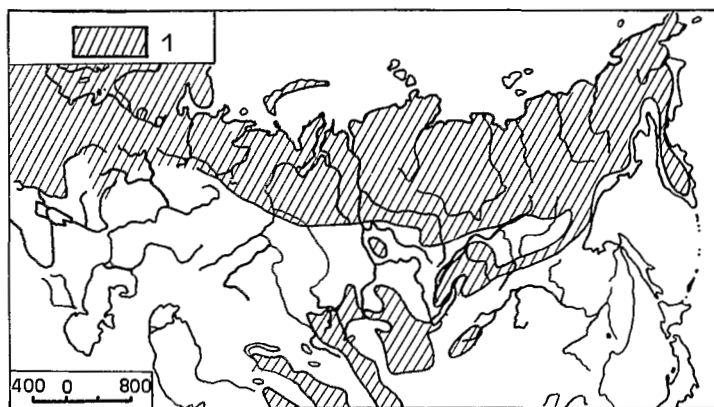


FIG. 31. — Maximum d'extension des glaciers sur la Sibérie au cours du quaternaire, d'après OBRUCHEV

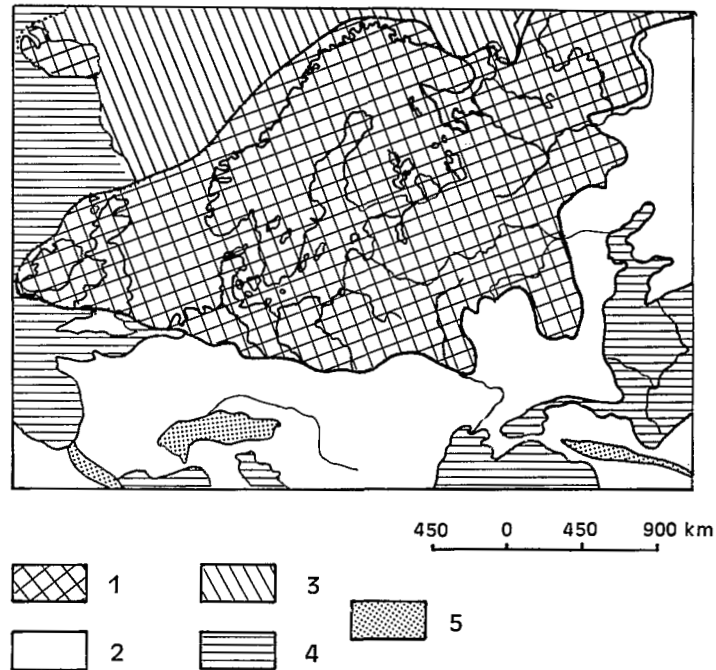


FIG. 32. — Maximum d'extension des glaciers sur l'Europe au cours du quaternaire (Riss)
 (1) extension du glacier - (2) terres non couvertes par les glaces - (3) glaces flottantes -
 (4) mer libre - (5) glaciers de montagne.

orientale (1). Toutes ces formations d'origine glaciaire ou péri-glaciaire ont recouvert des zones dont les anciens sols ont été décapés et redistribués ailleurs. Ces produits de remaniement ont donné naissance à des sols relativement jeunes. Les sols anciens recouverts de sédiments récents peuvent parfois être remis à jour, ou tout au moins certaines parties des profils qui présentent des caractéristiques difficilement interprétables dans le contexte actuel.

8.3.2. Quelques sols importants

La pédogénèse dans la zone tempérée comporte des aspects fort variés. Il n'est pas possible de les présenter tous et on se limitera à trois catégories de sols considérées comme caractéristiques : les podzols, les sols brunifiés et, parmi les sols isohumiques, les chernozems. Quelques mots seront dits sur la possibilité d'existence de sols à caractères tropicaux dans la zone tempérée.

A. Les podzols intéressent des surfaces considérables en URSS (Europe et Sibérie) et en Amérique du Nord. En Europe occidentale, les surfaces occupées

(1) Il faut signaler que les auteurs soviétiques ont une acception moins restrictive pour le loess qui n'est pas uniquement un matériau d'origine éolienne, mais aussi fluviale, et que de même pour un américain comme BEAVERS, le loess serait un mélange de matériaux glaciaires remaniés par les eaux et de poussières transportées par les vents, etc.

RODE, 1962.

DUCHAUFOR, 1967.

C.P.C.S., 1967.

RODE, 1962.

STOBBE et WRIGHT, 1959.
 BLOOMFIELD, 1954 à 1954.
 DUCHAUFOR et SOUCHIER, 1968.
 BRUCKERT, JAQUIN et METCHE, 1967.

JARKOV, 1956.

DUCHAUFOR, 1951.

CHERNOV, 1965.
 REYNTAM et RAUKAS, 1965.
 VERBITSKY et PANTUYKHIN, 1964.

sont beaucoup plus modestes. En URSS, la végétation naturelle est la forêt (conifères seuls ou en mélange avec des feuillus); en climat atlantique, la podzolisation prend un certain développement lors du remplacement d'une forêt par une lande à bruyère. Les roches-mères sont, en URSS et aux USA, très variées, bien que dans la plupart des cas d'origine glaciaire. Sur le plan climatique, les podzols appartiennent à la partie la plus froide de la zone tempérée, avec gel du sol pendant plusieurs mois; dans la partie à climat atlantique de la zone, seuls les matériaux acides et/ou sableux peuvent porter des podzols.

La morphologie des podzols est très caractéristique, avec un horizon A_1 à matière organique grossière, un horizon A_2 blanchi, cendreuse, un horizon B d'accumulation humo-alumino-ferrugineux. La présence ou l'absence de marques prononcées d'hydromorphie dans le profil est d'importance majeure et les pédologues français font apparaître ce caractère à un très haut niveau de la classification.

La podzolisation peut être attribuée à deux causes: (1) le « balayage » d'une partie du profil par des substances organiques acides et chélatantes, susceptibles d'attaquer les minéraux (primaires ou secondaires) et de déplacer fer, alumine et silice; (2) l'existence d'une phase réductrice, susceptible de faire passer le fer à l'état ferreux et de faciliter ainsi son déplacement.

Tous les auteurs sont d'accord sur le rôle des produits organiques formés à partir des débris d'une matière organique acidifiante. Ils sont réalisés spontanément dans les forêts mixtes de conifères et de feuillus d'URSS. Dans les pays tempérés, il est nécessaire qu'une végétation acidifiante spéciale, d'Eriacées par exemple, succède à une ancienne forêt, pour obtenir les conditions requises. Les acides organiques formés ne sont pas immobilisés à la partie supérieure des profils et migrent vers la profondeur, sans être détruits par la microflore. Ils sont alors susceptibles d'entraîner le fer et l'aluminium.

Dans les pays à hiver très froid et long, le régime hydrique est particulier. Les sols sont complètement engorgés après la fonte des neiges, se ressuient bien en été et sont à nouveau saturés en automne. Pendant l'hiver, ils sont sursaturés en surface, tandis que la profondeur est gelée. Ce régime hydrique particulier influe sur les produits organiques et surtout minéraux. Des mesures de Eh effectuées dans différents horizons indiquent que les valeurs sont les plus basses au printemps en surface, permettant le passage du fer sous forme ferreuse et la chélation du fer et de l'aluminium. Ce régime particulier est de nature à faciliter les mouvements de métaux et à expliquer pourquoi les podzols à gley remontent si loin vers le Nord, jusque vers la zone polaire.

Cet ensemble de conditions est rarement réuni en climat atlantique. Il faut qu'un lessivage de l'argile ait lieu auparavant, ou que le matériau soit très perméable et qu'une végétation très acidifiante se soit installée. Le podzol se développe alors sous l'effet des seules substances organiques. Il va de soi qu'en cas de mauvais drainage local, des podzols hydromorphes peuvent également se développer.

La *dynamique de l'aluminium* dans les podzols à partir des matériaux originels revêt plusieurs aspects. Tout d'abord, les matériaux sont très souvent d'origine glaciaire ou périglaciaire. Des minéraux primaires très variés figurent par exemple dans les sables fins et grossiers d'un podzol d'Esthonie dérivé d'un matériel d'origine morainique. Dans les loess, outre le carbonate de calcium, très souvent présent, on a trouvé de l'illite et de la montmorillonite.

Un grand nombre d'auteurs soviétiques font état de la variété des minéraux des podzols.

Tous les minéraux primaires ou secondaires sont partiellement détruits à la partie supérieure des profils, et les produits de la destruction sont chélatés et entraînés vers le bas. L'aluminium, après la chéluviation, prend la forme d'oxydes ou hydroxydes et prend place dans des minéraux argileux. De nombreux auteurs ont montré que l'horizon B de podzols contenait des quantités variables de produits amorphes (fer et alumine) (1). On a souvent dit que les horizons A contenaient de la silice amorphe. Aucun argument analytique convaincant n'a été apporté dans ce sens. Au contraire, il a été montré que l'horizon cendreuse contenait essentiellement du quartz clastique très fin.

Dans les horizons B, les produits secondaires amorphes cachent très souvent des produits cristallisés variés, dont l'inventaire a été dressé par de nombreux auteurs (2). On y trouve : mica ou illite, chlorite, vermiculite, montmorillonite et kaolinite. Au cours de la podzolisation, ces minéraux subissent des transformations dont le détail a été décrit en France, au Canada et aux USA (cf. chapitre précédent). Aux USA, au Canada, en Scandinavie, un certain nombre de séquences indiquent que le terme ultime est la montmorillonite. Par contre, en France, la vermiculite paraît être l'aboutissement le plus fréquent des minéraux. Toutefois, on admet en URSS que la kaolinite peut s'accumuler relativement dans l'horizon A₂.

B. Une autre classe importante de sols du milieu tempéré est constituée par les *sols brunifiés*, où un processus important est le lessivage ; c'est-à-dire la migration verticale, à l'intérieur d'un profil, de produits argileux.

Ce processus, évoqué dès 1934 par CERNESCU, a été précisé par DUCHAUFOR. Il concerne un déplacement de l'argile et non sa destruction. Les auteurs soviétiques ont sur ces deux processus des opinions divergentes. Les uns, comme FRIDLAND, donnent à lessivage le nom « d'illimérisation », et en reconnaissent l'existence. Pour d'autres, déplacement d'argile et destruction ne peuvent être distingués et caractérisent une entité « podzols » beaucoup plus vaste que celle qui est reconnue par les pédologues français.

Si l'on se rapporte aux définitions de DUCHAUFOR, le lessivage est, dans ces sols, un simple entraînement mécanique de l'argile et du fer, en milieu peu acide et biologiquement actif, qui ne s'accompagne pas d'altération notable de la substance minérale. Par contre, la podzolisation, effectuée sous l'effet d'une matière organique pauvre en azote et riche en polyphénols, susceptibles de se combiner au fer et à l'alumine s'accompagne d'une véritable altération qui porte sur un très grand nombre de minéraux.

La zone géographique concernée par les sols brunifiés jouit d'un climat beaucoup plus doux que celle des podzols. Il n'y a pas de mois glacial ; parfois, comme dans le Nord-Est des USA, on peut avoir quelques mois pluviothermiques. La végétation naturelle, quand elle subsiste encore, est une forêt de feuillus. Les roches-mères sont souvent des matériaux glaciaires (glacial till ou loess).

Les sols sont caractérisés par une matière organique peu acide avec un humus de type « mull », biologiquement actif et bien fourni en bases.

GRADUSOV et DYAZDEVITCH, 1961.
GORBUNOV *et al.*, 1963.

CERNESCU, 1934.
DUCHAUFOR, 1951.

FRIDLAND, 1958.
PARFENOVA et YARILOVA, 1960.
GORBUNOV, 1961.
RODE, 1964.
SOROCHKIN, 1965.
DUCHAUFOR, 1957, 1970.

(1) DUCHAUFOR, 1964 ; DUCHAUFOR *et al.*, 1952 ; DUCHAUFOR *et al.*, 1966, 1968 ; RAMAN et MORTLAND, 1969 ; SCHNITZER *et al.*, 1963.

(2) BRYDON *et al.*, 1968 ; MILLOT, 1962 ; MILLOT *et al.*, 1957, 1963 ; RAMAN et MORTLAND, 1969 ; ROSS et MORTLAND, 1966 ; WICKLANDER et ALEXANDROVIC, 1969.

L'argile migre verticalement, s'accumule dans l'horizon B, formant des revêtements argileux à la surface des agrégats. Parmi les sols brunifiés, les « sols bruns lessivés » France, les « parabraunerde » Allemagne, les « gray-brown podzolic » USA, apparaissent équivalents.

Pour l'examen de la *dynamique de l'aluminium* dans les sols brunifiés, il y a lieu de tenir compte du fait que la nature de la matière organique et les conditions de drainage sont fort différentes de celles des podzols. Au lieu d'une matière organique de type « mor » acide, biologiquement peu active, où des produits chélatants solubles se mettent en circulation, on a une matière organique de type « mull » faiblement acide ou neutre, relativement riche en cations, où l'activité biologique intense ne permet pas la migration de produits chélatants qui sont détruits sur place. Les sols brunifiés sont généralement assez bien drainés et la phase réductrice des podzols à gley n'existe pas.

Il n'y a pas de destruction de minéraux primaires ou secondaires ; il n'y a pas d'alumine libre amorphe ou cristallisée. L'évolution des minéraux argileux a été étudiée de manière détaillée aux USA, dans les états du Nord et du Nord-Est, où les sols « gray-brown podzolic » dérivent de loess ou de till (1). Les points de départ sont toujours de l'illite et de la montmorillonite associée à de la vermiculite et des minéraux interstratifiés. Ce minéral doit provenir de transformations de minéraux argileux déjà existant dans le loess ou le till, mais non de l'altération des minéraux primaires présents dans la fraction sableuse. La kaolinite, quand elle existe, est considérée comme un héritage. En France de l'Ouest, on a pu montrer que sur des granites altérés sont souvent plaqués de limons loessiques. Mais ici les minéraux argileux sont essentiellement vermiculitiques. En Nouvelle Zélande, on constate dans certains sols l'abondance de ce minéral, mais on ne lui attribue pas une origine authigène. Par conséquent, dans ces sols, il n'y a pas de formation d'hydroxydes d'aluminium ; l'altération est une transformation des minéraux phylliteux en montmorillonite ou en vermiculite.

Mais l'origine de la montmorillonite par transformation d'illite ou chlorite n'est pas admise par tous. BEAVERS en particulier pense que si illite et chlorite proviennent des sédiments glaciaires, l'origine de la montmorillonite est à rechercher ailleurs. Elle a pu être amenée par les vents de très loin et s'est déposée peu à peu en se mélangeant aux autres matériaux.

Il existe un certain nombre de sols que l'on peut considérer comme des intermédiaires entre les sols bruns proprement dits et les podzols. Les sols neutres de LABROUE, les sols bruns acides contiennent des teneurs notables d'aluminium lié à la matière organique, ce qui n'est pas le cas pour les sols bruns. Les sols bruns lessivés désaturés ou non, à fragipan du Condroz (Belgique) sont considérés comme intermédiaires entre les sols bruns lessivés de la Hesbaye et les sols bruns acides de l'Ardenne. Ils dérivent de loess à vermiculite-montmorillonites. On constate l'apparition de vermiculite-montmorillonite-Al. Dans les sols crypto-podzoliques, on observe une migration de complexes organiques contenant de l'aluminium.

C. Les chernozems.

Un groupe de sols importants appartenant à la classe des *sols isohumiques* est constitué par les « *chernozems* ». La zone géographique où on les observe

DUCHAUFOR, 1964.

GLENN, 1960.

BEAVERS, 1957.

BEAVERS, JOHNS et ODELL, 1955.

LABROUE, 1971.

DAUTRIA, PERIGAUD et PEDRO, 1971.

LOZET et HERBILLON, 1971.

DUCHAUFOR et SOUCHIER, 1968.

(1) BEAVERS, 1955 ; BORCHART *et al.*, 1968 ; CALDWELL, FARHAM et HAMMERS, 1955 ; CLARIDGE, 1961 ; DIXON et SEAY, 1957 ; ESTEOULE, GUYADER, TOUFFET, 1971 ; FANNING et JACKSON, 1964 ; KUNDLER, 1959 ; MARTIN, 1954 ; MARTIN et RUSSELL, 1952 ; THORP, CADY et GAMBLE, 1959 ; WICKLANDER et ALEXANDROVIC, 1969.

est caractérisée par une pluviométrie assez faible (300 à 800 mm). La température moyenne annuelle est modeste ; les écarts entre la température moyenne du mois le plus chaud et celle du mois le plus froid sont souvent forts (-17° à $+19^{\circ}$ à Winnipeg). Les mois se répartissent entre tempérés (les plus nombreux) froids et glacials. Les mois arides sont rares. La végétation la plus souvent observée est à dominance graminéenne : « prairie » aux USA ou au Canada, « steppe » en URSS. Les roches-mères sont encore la plupart du temps des matériaux d'origine glaciaire.

La matière organique est assez abondante dès la surface et décroît lentement avec la profondeur. L'acide humique domine et l'ensemble du sol est saturé en calcium. Les mesures portant sur l'âge d'un chernozem de la région de Koursk, grâce à l'emploi du radiocarbone, donnent un âge de 7 000 ans pour les parties profondes du profil, tandis que près de la surface le carbone enfoui a 2 000 ans d'âge. Il y aurait donc conservation du carbone. On observe des accumulations de carbonate de calcium sous forme très divisée. La répartition de ce carbonate peut servir à classer les chernozems.

Des études précises sur le contenu minéral des chernozems permettent d'avoir une idée sur la dynamique de l'aluminium dans ces sols (1). Elles ont été effectuées au Canada, aux USA et en URSS. Les renseignements obtenus sont très concordants. La montmorillonite (ou beidellite) est toujours le minéral largement dominant, avec accessoirement de l'illite, de la chlorite et un peu de kaolinite. Chez les auteurs soviétiques, il est souvent question d'hydromica. Dans pratiquement tous les cas, le sol dérive de loess, de limon loessique, etc. Il n'y a pas de différence entre le matériau originel et le sol. En particulier, BALINT en Roumanie étudie les minéraux de chernozem dérivé d'argile sarmatienne et ne trouve pas de différence entre sol et roche. Il ne paraît donc pas y avoir de synthèse ni même de transformation. Cependant, ANTIPOV-KARATAEV *et al.*, observent que sur roche ignée acide ou basique, le minéral dominant est la montmorillonite (avec hydromica). Par conséquent, il apparaît que l'évolution des minéraux sous le climat envisagé est telle que la montmorillonite est actuellement le minéral le plus stable. Les auteurs soviétiques semblent d'accord pour dire que dans les chernozems l'altération est lente, tandis que la formation du sol s'exprime davantage dans l'accumulation de la matière organique, le lessivage des carbonates de la partie supérieure et des sels solubles de l'ensemble du profil.

Il existe bien d'autres sols en milieu tempéré que ceux, considérés à tort ou à raison, comme caractéristiques et qui ont été présentés ci-dessus.

En Amérique du Nord, diverses catégories de sols comme les « Brunizems », les « Reddish prairie », les « planosols », les « grumosols » ont été décrits et étudiés dans des lieux qui ont échappé à l'action directe des glaciations quaternaires. Les observateurs pensent qu'ici certains minéraux comme la kaolinite ne sont pas synthétisés dans les sols, mais hérités des roches-mères. Les illites ont tendance à disparaître ainsi que la vermiculite pour laisser la place à des interstratifiés et à de la montmorillonite. Les horizons A B C, présentent une migration notable de l'argile, mais une composition minéralogique assez constante. Dans certaines zones du Texas où abondent des sols argileux noirs (Houston black clay), dérivés de roches sédimentaires calcaires, la montmorillonite présente dans la roche-mère se retrouve inchangée dans le sol.

ARSLANOV *et al.*, 1970.

BALINT, 1964.

ANTIPOV-KARATAEV, TSYURUPA, 1963.

PETKOV, 1965.

WILKINSO et GRAY, 1954.
JARVIS, ELLIS et BIDWELL, 1959.

KUNZE, TEMPLIN et PAGE, 1955.

(1) BOURNE et WHITESIDE, 1962 ; REDMONT et WHITESIDE, 1967 ; DUDAS et PAWLUK, 1969 ; ABRUKOVA, 1960 ; GORBUNOV et GRADUSOV, 1964 ; PETKOV, 1965 ; CHIZHIKOVA, 1965 ; SAINT-ARNAUD et MORTLAND, 1963.

D. La gibbsite dans les sols du milieu tempéré.

WILSON, 1969.

REYNOLDS, 1971.
GREEN et EDEN, 1971.
WADA et AOMINE, 1966.

ERHART, 1968.

TARDY, 1969.

WILSON, 1969.
MAUREL, 1968.
DEJOU *et al.*, 1970a, b, 1967, 1968.

DEJOU *et al.*, 1970b.

A différentes reprises (1), de la gibbsite a été identifiée dans des zones d'altérations de roches diverses dans différentes parties du Massif Central français. Elle a été identifiée dans un ranker, sur l'île de Rhum au Nord-Ouest de l'Ecosse, dérivant d'une roche ultrabasique; dans l'altération de roches grenues de l'Etat de Washington, en haute altitude, près de la limite de la fonte des neiges; dans l'altération de granites en Angleterre. Ce minéral a été également trouvé dans des altérations de cendres volcaniques dans le Nord du Japon, alors qu'il est inconnu dans les sols du milieu tempéré qui viennent d'être passés en revue.

Pour ERHART, la présence de cette alumine est le résultat d'une longue évolution paléoclimatique, paléobiologique et géomorphologique depuis le Crétacé. TARDY pense que cette origine est à rechercher moins loin, au Quaternaire. La gibbsite proviendrait de l'altération différentielle des minéraux des roches. Les plagioclases calciques n'ayant que peu de silice à perdre fournissent facilement de la gibbsite, tandis que les autres minéraux donnent naissance à des minéraux 1/1 ou 2/1. Toutefois, il faut signaler que des mica-schistes sans plagioclases peuvent fournir eux aussi de la gibbsite. La comparaison des compositions minéralogiques des sols du milieu subtropical est assez analogue à celles obtenues en France, et plaide en faveur d'un climat passé plus chaud et plus humide que l'actuel.

Les plus récents travaux sur cette question effectuée par DEJOU et ses collègues, leur permettent de conclure que la gibbsite est apparue lors d'une phase de désagrégation ancienne de la masse granitique, et qu'à l'heure actuelle cet hydroxyde se maintient tel quel. Les conditions présentes de la pédogenèse sont plutôt en faveur de la transformation des minéraux micacés. L'apparition de minéraux nouveaux dilue la gibbsite sans qu'elle disparaisse. Par conséquent, il apparaît assez difficile de conclure avec certitude sur ce problème. La gibbsite est due à des conditions pédogénétiques antérieures sur lesquelles on ne sait que très peu de choses. L'intervention d'un climat chaud n'apparaît pas, à la lumière de ce qui a été vu plus haut, indispensable. Il suffit probablement d'une humidité prolongée associée à un bon drainage. Ceci a pu se présenter par le passé avec des climats humides aussi bien frais que chauds.

Le milieu tempéré contient des sols beaucoup plus nombreux. On n'en a cité que quelques exemples dans les pages précédentes. En particulier, les sols bruns forestiers, les sols gris forestiers, les solonetz sont présents dans cette zone et l'évolution de leurs produits alumineux est également intéressante. Il serait trop long de les envisager tous ici. Une caractéristique commune de ces sols est de dériver, dans un grand nombre de cas, de produits remaniés au cours des périodes glaciaires du Quaternaire qui les ont marqués de façon très nette. L'altération dans le profil est donc en cours depuis fort peu de temps. Les synthèses sont encore rares; les transformations sont les seules modifications importantes qui interviennent. D'une manière générale, dans les podzols ou les sols brunifiés, la vermiculite ou la montmorillonite, avec parfois de l'aluminium interfoliaire, est l'aboutissement normal des transformations et des synthèses, quand elles existent. Celles-ci sont difficiles à mettre en évidence dans la plupart des chernozems. Les ions aluminium viennent se placer dans des sites octaédriques où le fer est, lui aussi, souvent

(1) DEJOU *et al.*, 1967, 1968, 1970; MAUREL, 1968; TARDY, 1969.

présent. Dans les podzols toutefois, l'altération paraît plus poussée qualitativement, puisque la montmorillonite s'accompagne d'hydroxydes amorphes de fer et aluminium. Toutefois, le temps pendant lequel elle a pu intervenir est certainement très limité.

8.4. LE MILIEU MÉDITERRANÉEN (OU XÉROTHÉRIQUE)

8.4.1. Présentation du milieu

La zone géographique occupée par ce milieu est nettement plus restreinte que la précédente. Elle concerne le pourtour de la Méditerranée, de la Mer Noire, le Sud de la Caspienne; mais aussi l'extrémité Sud de l'Afrique, le Sud-Est de l'Australie, la Californie du Sud, certaines parties du Mexique, du Kazakhstan, etc.

Sur le plan climatique, la caractéristique majeure est une alternance variable de mois optima et de mois arides. Un climat méditerranéen type pourrait être celui d'Athènes ou de Catane, avec 6 mois tempérés et 6 mois arides. Vers le Nord du bassin, le nombre des mois optima augmente en se rapprochant du milieu tempéré (Nice); par contre, vers le Sud (Alexandrie par exemple), le nombre de mois arides augmente; on se rapproche alors du milieu désertique. Vers le Sud de l'URSS ou en haute montagne, subsiste encore un petit nombre de mois d'hiver froids. Dans certaines régions de la zone intertropicale, l'altitude provoque une réduction de la température et donne au climat des caractéristiques méditerranéennes (Mexico a six mois arides et six mois optima). Si le nombre de mois arides diminue aux dépens des mois pluviothermiques, on passe au milieu subtropical (1). Les précipitations sont le plus souvent peu élevées (400 à 800 mm), elles peuvent être nettement plus faibles (Alexandrie) ou plus fortes (Liban). La température n'est pas très froide en hiver si ce n'est en altitude (4 à 6°) mais chaude en été (22 à 28°). Quatre à huit mois ont plus de 16°.

La végétation naturelle est rarement observée dans cette zone où le peuplement humain remonte à la plus haute antiquité. Elle paraît conservée dans certaines régions du Maroc ou du Liban sous forme de forêts de cèdres par exemple. Ailleurs, des formes secondaires telles que maquis, garrigues sont connues. Dans les parties les plus sèches, on aboutit parfois à la steppe, mais dans ce cas, il faut compter avec la pression des troupeaux et des cultures qui s'ajoute à l'aridité.

Du point de vue géologique, la roche-mère de loin la plus importante est le calcaire sous toutes ses formes. Les matériaux d'origine glaciaire ou périglaciaire sont très rares. Aussi le substratum influe maintenant directement sur les sols. D'autres roches-mères peuvent exister, comme basalte, granite ou gneiss, mais leur rôle est beaucoup moins important.

Du point de vue géomorphologique, cette zone correspond à l'orogénèse alpine qui concerne de nombreux pays du pourtour de la Méditerranée, de l'Amérique du Nord, du Centre. La topographie est dans l'ensemble très tourmentée. Le drainage est bon et normalement assuré, à travers des roches fissurées et le plus souvent très perméables.

BOULAIN, 1961, 1967.

(1) Il faut remarquer que dans les ouvrages soviétiques le mot subtropical a souvent le même sens que méditerranéen, mais non celui adopté dans ce texte.

8.4.2. Les tendances de la pédogenèse

TAVERNIER, 1957.

Dans le milieu méditerranéen ainsi défini, les manifestations de la pédogenèse sont très variées, mais on peut retenir deux processus pédogénétiques particulièrement importants : la calcification et l'accumulation de carbonates de calcium d'une part, et l'individualisation et l'accumulation des sesquioxydes d'autre part. L'accumulation du calcaire en masses souvent importantes dans le sol ne concerne pas directement la dynamique de l'aluminium (1). Par contre, le deuxième est particulièrement important pour les sols du milieu étudié. Les pédologues d'Europe occidentale avaient coutume de les désigner sous le nom de « sols rouges et bruns méditerranéens ». En 1966, MANCINI avait suggéré au congrès de Madrid de ne plus les nommer méditerranéens. Les pédologues français les rangent dans la sous-classe des sols fersiallitiques, pour indiquer l'importance du fer et celle des minéraux argileux riches en silice.

MANCINI, 1966.

GERASIMOV, 1954.
ZAKHAROV, 1924, GERASIMOV, 1956,
1959, cités par NAKAIDZE, 1965.
ANDZHAPARIZE, 1965.
ZALIBEKOV, 1965.

Les pédologues soviétiques décrivent dans la région du Caucase des « cinnamon-brown soils » dont les descriptions et les caractéristiques paraissent les rapprocher beaucoup plus des sols isohumiques (bruns et châtains) que des sols rouges méditerranéens. Tous les auteurs soviétiques insistent sur leurs caractères structuraux, l'accumulation des carbonates de calcium. Toutefois, les « reddish cinnamon-brown soils », décrits dans le Kazakhstan méridional par exemple, ont les caractéristiques morphologiques physiques et chimiques des « sols rouges méditerranéens ».

SOKOLOV et KURMANGALIYEV, 1968.

REIFENBERG, 1927, 1935.

Pourtant, l'individualisation des sesquioxydes de fer est un processus qui va intéresser l'ensemble du profil. Elle a été étudiée en particulier par REIFENBERG dans les sols de Palestine ; cet auteur invoque la formation de complexes ferro-siliciques dont l'existence au laboratoire est démontrée par les expériences de DEMOLON et BASTISSE. Mais leur existence dans les sols méditerranéens n'a jamais été mise en évidence et ne peut pas être retenue à l'heure actuelle.

DEMOLON et BASTISSE, 1938.

8.4.3. Le sort de l'aluminium

LAMOUREUX, 1972.

La présence d'alumine sous une forme cristallisée n'existe qu'assez rarement (2). Par contre, l'aluminium est présent dans les minéraux argileux. BOTNER et LOSSAINT ont fait récemment le point de nos connaissances dans ce domaine et ont montré qu'il y avait des sols à dominance de kaolinite, d'illite ou de montmorillonite. Au Liban où la très grande majorité des sols sont à montmorillonite, il existe une zone à illite. Cela amène à penser que cette répartition est le résultat de l'héritage des minéraux présents dans les roches calcaires. C'est une conclusion analogue qui a été présentée en Israël. Les conditions bioclimatiques actuelles ne sont pas assez actives et/ou le temps pendant lequel elles agissent n'est pas encore suffisamment long.

BOTNER et LOSSAINT, 1967.

LAMOUREUX, 1966.

YAALON, 1955.
YAALON *et al.*, 1966.

Les travaux de LAMOUREUX *et al.* au Liban ont porté sur l'évolution des minéraux issus des calcaires. L'illite se transforme en montmorillonite, par l'intermédiaire d'interstratifiés, ou bien en vermiculite. Au sommet des profils, on constate une perte de cristallinité des minéraux argileux. Par

LAMOUREUX, PAQUET, PINTA,
MILLOT, 1967.

(1) La thèse de A. RUELLAN (1970) donne pour le Maroc une étude très détaillée de ce processus.

(2) Elle a été identifiée sous forme amorphe par LAMOUREUX qui indique que les proportions par rapport à l'alumine totale croissent régulièrement de la base vers le sommet du profil.

conséquent, dans le cas de roches calcaires, les transformations sont modestes et aboutissent à la vermiculite et à la montmorillonite. L'héritage est encore important.

MUIR, 1951.
SINGER, 1966.

Sur les roches volcaniques, par contre, la néoformation est totale. En Syrie, les sols contiennent de la kaolinite et des produits amorphes. En Galilée, la montmorillonite est identifiée dans les zones les plus sèches (400-550 mm/an) et la kaolinite dans les zones les plus humides (550-700 mm) avec des produits amorphes. La présence de kaolinite est attribuée à la destruction de la montmorillonite. Au Liban, sous 1 300 mm de pluie, on observe 40 % de kaolinite et 60 % de montmorillonite; sous 1 100 mm 10 à 20 % de kaolinite; à 900 mm, la montmorillonite est seule présente.

LAMOUREUX, 1972.

Ces quelques résultats indiquent qu'il peut y avoir plusieurs voies dans le comportement des produits alumineux du sol. Tout d'abord, quel que soit le climat, il peut y avoir l'héritage pur et simple; ceci explique la grande variété des minéraux. Toutefois, ceux-ci subissent dans les profils un début de transformation. Il peut y avoir destruction de certains minéraux, si les conditions d'hydrolyse sont suffisantes. L'aluminium peut alors participer à la synthèse de kaolinite et même d'hydroxydes, mais rarement sous forme cristallisée. Enfin, certaines roches ne contenant aucun minéral argileux s'altèrent complètement et, par néoformation, il y a apparition de montmorillonite ou de kaolinite.

8.5. LE MILIEU SUBTROPICAL

8.5.1. Présentation du milieu

Ce milieu occupe une aire géographique discontinue dans les deux hémisphères et comprise, en gros, entre 30' et 40' de Lat. N et S. Il correspond à la Chine du Sud-Est et au Japon méridional; le Sud-Est des U.S.A.; le Sud-Est de l'Afrique du Sud; le Sud-Est du Brésil et l'Uruguay; le Nord-Est de la République Argentine; le Sud-Est de l'Australie. Il s'agit, dans tous les cas de la partie Sud-Est des continents. Il faut leur ajouter de petites zones comme le voisinage occidental du Caucase en U.R.S.S. (1).

DE MARTONNE, 1940.

PEGUY, 1961.

Le climat qui règne dans cette zone a été étudié de longue date par les géographes. De MARTONNE dit que cette zone jouit d'un « climat extratropical à influence de mousson »; il parle encore de « climat chinois ». Suivant la classification proposée par PEGUY, le climat subtropical est caractérisé par des mois tempérés et des mois pluviothermiques. Des stations typiques sont Brisbane en Australie, ou Charleston en Caroline du Sud. Par conséquent, la pluie tombe pendant les saisons fraîche et chaude, sans qu'il y ait d'aridité marquée. La température moyenne annuelle est de 20 - 25° avec 15 - 28° pour la période chaude et 3 - 15° pour la période fraîche. Sept à onze mois ont plus de 16°, un à cinq mois ont moins de 16°. La précipitation annuelle est comprise entre 1 000 et 2 000 mm. Roches-mères, topographie et végétation y sont fort variées. On y observe aussi bien des roches sédimentaires que des roches éruptives ou volcaniques. Le relief est représenté par des montagnes (U.R.S.S. ou Iran), des plateaux (Australie), des plaines (Sud-Est des U.S.A.).

(1) BAYER et SCARSETH, 1931; NYUN et McCaleb, 1955; GERASIMOV, 1958; ENGLAND et PERKINS, 1959; GORBUNOV, 1959; McCaleb, 1959; LOUGHNAN *et al.*, 1962; GLENN et NASH, 1964; GIBBS et PERKINS, 1966; PERKINS, TIWARI, TAN, 1971; MITSUCHI, 1968; VOLOBUYEV, 1959.

8.5.2. Les sols et leur contenu minéral

SARGEANT et SKENE, 1970.

GERASIMOV, 1958.

SHI PING-CHOU et GORBUNOV, 1959.

SIMONSON, 1949.

Les sols de ce milieu sont assez variés. Dans les états du Sud-Est des U.S.A., ils sont qualifiés de « lateritic », « reddish-brown lateritic ». Dans la région de Sydney, il s'agit de « laterites ». En U.R.S.S. et aussi en Australie, on utilise volontiers le terme de « krasnozems » pour désigner les sols rouges. En Chine méridionale, il s'agit également de krasnozems et de jeltozems. Une autre catégorie importante de sols est constituée par les « red-yellow podzolic » des auteurs américains (1). Il s'agit de sols présentant un horizon jaune surmontant un horizon rouge ; une migration nette d'argile a lieu de l'horizon jaune vers le rouge. Ces sols sont très acides et très fortement désaturés, ce qui n'est pas le cas pour ceux du milieu précédent.

BRYANT et DIXON, 1964.

PEARSON et ENSMINGER, 1948.

RICH et OBENSHAIN, 1955.

RICH, 1968.

Du point de vue minéralogique, une caractéristique remarquable est le mélange de constituants tout à fait différents. Les hydroxydes de fer et d'alumine cristallisés y sont abondants. La kaolinite est le minéral argileux dominant. Mais, à côté de cette kaolinite, il est fréquent de trouver des minéraux à trois couches, comme l'illite, la montmorillonite et plus particulièrement la vermiculite trioctaédrique et la chlorite ou un interstratifié vermiculite-chlorite. Une autre particularité remarquable est la présence d'aluminium interstratifié dans les minéraux argileux à trois couches. Dans l'inventaire qu'en a réalisé RICH, il est intéressant de noter que de nombreux sols où l'aluminium intercalaire a été observé appartiennent à la zone subtropicale. Sauf dans des cas particuliers, la vermiculite manque dans les milieux tropical ou équatorial, ainsi que la montmorillonite, si les précipitations sont suffisantes et le drainage bien assuré. Cet ensemble de caractéristiques, différentes de celles qui ont été retenues pour les oxisols, a justifié pour les pédologues américains la création de la classe des ultisols où existe un horizon argilique, mais également où le contenu minéralogique est assez différent de celui attribué aux oxisols.

Par conséquent, on est en présence d'un milieu caractérisé par un climat pluvieux pendant toute l'année, sans véritable aridité, mais où existent une période fraîche et une période chaude. Il diffère donc nettement du régime méditerranéen ou tropical par l'absence de la période aride, pour se rapprocher du régime équatorial où la pluie est pratiquement ininterrompue, ou du régime tempéré aux pluies bien réparties mais fraîches. On observe, en effet, des sols où les couleurs sont uniformes, l'horizon B relativement épais, des horizons tachetés, des concrétions que l'on voit fréquemment dans les sols ferrallitiques, mais aussi des sols à horizon argilique comme dans le milieu tempéré. Sur le plan minéralogique, on note cette même dualité : gibbsite et kaolinite d'une part, et minéraux à trois couches, parmi lesquels la vermiculite occupe une place particulière, où l'aluminium est fréquemment en position interfoliaire, d'autre part.

8.5.3. Origine des minéraux alumineux

TARDY, 1969.

Diverses hypothèses ont été avancées pour l'expliquer. Pour TARDY, la présence de gibbsite et de kaolinite est due à l'altération rapide des minéraux les moins siliceux comme les amphiboles, les plagioclases calciques, tandis que les minéraux à trois couches proviennent des micas et des illites. Une partie

(1) Ultisols dans la 7th Approximation de l'USDA, 1960.

JACKSON, 1962, 1965a.

KREBS et TEDROW, 1958.

LYFORD, 1952.

de l'alumine est piégée par les minéraux 2/1 pour faire de la vermiculite-Al ou montmorillonite-Al. Ultérieurement, ces minéraux peuvent servir de points de départ pour la genèse de la kaolinite suivant le schéma de JACKSON.

Les pédologues américains envisagent deux processus différents se succédant dans le temps ou agissant en même temps. Pendant les périodes interglaciaires chaudes du Quaternaire, la « latéritisation » permet le développement de sols très épais. Actuellement, le climat plus frais favorise le processus de lessivage qui affecte la partie supérieure du profil. Il a été envisagé enfin que le « grey-brown podzolic » soit une phase plus jeune que le « red-yellow podzolic » et qu'avec le temps le premier évoluera vers le second.

Sans qu'il soit possible de trancher de manière définitive, on voit qu'ici il s'agit de sols qui appartiennent à une région qui n'a pas été affectée par les glaciations, ni par les phénomènes périglaciaires. Le développement du profil a été influencé par diverses périodes climatiques mais il est intéressant de remarquer que la période « sangamon » la plus chaude des interglaciaires de l'Est américain est à peine plus chaud de quelques degrés que la période actuelle. Par conséquent, la qualité des hydrolyses n'a pas dû être très différente de celle des actuelles. Par contre, elles ont pu s'exercer pendant tout ou partie du Quaternaire, c'est-à-dire non plus quelques milliers d'années comme dans la zone tempérée mais plusieurs centaines de milliers d'années. L'importance du facteur temps dans l'individualisation des minéraux alumineux et dans l'épaisseur des altérations apparaît ici avec netteté.

8.6. LE MILIEU TROPICAL

8.6.1. Présentation du milieu

Ce milieu a une aire géographique considérable en Amérique et aux Antilles, en Afrique, en Asie, en Australie et dans diverses îles de l'Océan Indien (Madagascar, Maurice, la Réunion) et de l'Océan Pacifique (un grand nombre d'archipels et de grandes îles). Il est limité en général par le domaine équatorial, d'une part ; par le domaine subtropical ou désertique, d'autre part.

Du point de vue climatique, la caractéristique majeure est l'alternance des mois arides et des mois pluviothermiques. La température reste toujours supérieure à 16°, favorable aux évaporations pendant la période sèche ; la pluie tombe avec violence pendant la période humide. Un grand nombre de dénominations pour des types de climats tropicaux ont été proposées. Certaines d'entre elles ont une extension considérable et sont largement utilisées.

AUBREVILLE, 1949.
PEGUY, 1961.

Type de climat	Nombre de mois arides	Nombre de mois pluviothermiques
Guinéen	3 - 5	9 - 7
Soudanien	6	6
Sahélien (ou Sénégalien)	7 - 10	5 - 2

L'altitude a pour effet d'abaisser la température ; mais cet effet est généralement faible, car il agit surtout sur la saison sèche et apporte une

nuance qui a son prix, mais sans changer véritablement le régime climatique. Dans les massifs volcaniques de l'Ouest Cameroun, sur les hauts-plateaux de Madagascar, on peut avoir un ou deux mois tempérés, tandis que les autres mois se partagent entre arides et pluviothermiques.

Au niveau de la mer, la position insulaire proche du tropique, donne à une partie de Cuba une saison des pluies assez longue débutant et s'achevant par un mois tempéré.

La transition entre les régimes tropical et désertique est certainement difficile à établir de manière stricte. A moins de deux mois pluviothermiques et à 150 mm de pluie, le désert vrai n'est pas encore atteint et une zone pré-désertique d'importance variable fait la transition.

Les précipitations sont variables et, dans l'ensemble, sont proportionnelles à la longueur de la saison des pluies. Elle est exceptionnellement élevée à Conakry, dans le Sud-Est du Mexique avec 3 000 à 5 000 mm en sept mois. Aux Indes, elle atteint localement 2 000 mm. Dans le climat soudanien, elle est comprise entre 800 et 1 400 mm et dans le climat sahélien, la pluviométrie peut s'abaisser jusqu'à 200 mm. L'évaporation mesurée est du même ordre de grandeur ou nettement supérieure aux précipitations. La température moyenne annuelle est de 22 à 28°. En saison fraîche, elle peut atteindre 10 à 12° et remonter à 26 - 30° le reste de l'année. L'altitude provoque un abaissement notable et les hauts plateaux malgaches ont une température moyenne annuelle de 17 à 19°. En moyenne, trois à onze mois ont plus de 23°.

AUBREVILLE, 1949.

SILLANS, 1958.
LETOUZEY, 1968.
TROCHAIN, 1940.

A ces types de climats, correspondent des types de végétations qui ont été étudiés en détail en Afrique, à Madagascar, en Asie, etc. Il s'agit, dans la très grande majorité des cas, de formations arborées fermées, d'aspect varié. Aux climats les plus humides correspondent des formations denses qualifiées de mésophiles ; une saison sèche plus longue favorise le développement de forêts héli-ombrophiles ou tropophiles. A mesure que la saison sèche s'accroît, on voit apparaître des formations xérophiles (à petites feuilles et épines ou bien à feuilles succulentes). La hauteur des arbres diminue ; la ramification du tronc se fait de plus en plus bas, le port devient tortueux. L'existence d'une longue saison sèche rend ces formations sensibles à l'action des feux que les hommes allument un peu partout. Ceci provoque le remplacement des forêts par des formations herbeuses avec ou sans arbres, les savanes ou les steppes.

Les roches-mères sont variées, mais à l'échelle des continents, les roches éruptives acides et les roches métamorphiques qui constituent le socle des masses continentales dominent très largement. A ces roches sont associés des matériaux, consolidés ou non, d'origine continentale (grès, sables, argilites), très largement distribués. Ils constituent le Continental Intercalaire ou le Continental Terminal, en Afrique, les sables roux et la carapace argilo-sableuse à Madagascar. Les roches sédimentaires d'origine marine sont assez peu répandues. Elles sont connues en divers points du littoral africain (Ethiopie, Somalie, Mozambique, Congo, Gabon, Cameroun, Sénégal, etc.) ainsi qu'à Madagascar (côte Ouest). Les épanchements de roches volcaniques basiques sont très étendus aux Indes, au Cameroun, en Afrique du Sud et de l'Est, au Congo, en Amérique Centrale, au Mexique. Ces épanchements se sont produits pendant le Tertiaire et se poursuivent encore localement de nos jours.

SEGALEN, 1956b.

Du point de vue topographique, le milieu tropical est caractérisé par l'existence d'immenses étendues planes où alternent des plateaux à bords souvent escarpés et des zones déprimées, avec ou sans exutoire vers la mer et où le drainage est souvent médiocre. Cette alternance s'observe en Afrique

Occidentale et Centrale (Delta central nigérien, cuvette tchadienne), en Amérique du Sud (Gran Chaco). Cette juxtaposition de zones à bon et mauvais drainage a évidemment de grandes répercussions sur les sols. Mais il existe aussi des zones où la topographie est assez tourmentée, en Amérique Centrale et du Sud, au Vietnam où l'on a de véritables chaînes de montagne.

8.6.2. Quelques tendances importantes de la pédogenèse

L'histoire pédologique de cette zone est très ancienne ; elle est parfois difficile à retracer, mais elle est de mieux en mieux connue. Les incursions marines ont été, dans le passé, rares et limitées dans l'espace et le temps (transgression crétacée en Nigéria et au Nord Cameroun par exemple). Les influences glaciaires sont très faibles et limitées à quelques hautes montagnes ; les dépôts glaciaires ou périglaciaires sont insignifiants. L'on se trouve dans une zone où le climat est resté toujours chaud et diversement humide, pendant tout le Tertiaire et le Quaternaire. Près de l'Equateur, on trouve des formations d'origine éolienne, témoins d'une aridité ancienne ; aux approches des déserts actuels, on retrouve des altérations profondes, des sols rubéfiés, ainsi que de vastes surfaces cuirassées, correspondant à des climats très différents de ceux d'aujourd'hui. En particulier, pendant le Quaternaire, la zone tropicale africaine a subi le contre-coup des périodes glaciaires et interglaciaires des régions les plus septentrionales. Les différences climatiques, les variations du niveau de base ont eu des répercussions importantes sur les sols et ont été mises en évidence en différents points d'Afrique tropicale. Ceci fait que souvent les sols ont conservé dans leur morphologie, leur contenu minéralogique des caractères qu'on peut hésiter à attribuer aux processus actuels de formation du sol. Il ne sera pas toujours aisé de faire la part des processus anciens hérités du passé et des processus actuels.

Dans la partie la plus humide du milieu tropical (climats guinéen ou parfois soudanien), les sols sont *ferrallitiques* et s'apparentent à ceux qu'on observe dans le milieu équatorial (cf. § 8.7.).

Mais en général, ils sont moins désaturés et leur couleur est le plus souvent rouge, rarement jaune. Ils dérivent de diverses roches-mères où les roches basiques occupent une large place (aux Hawaï, à Madagascar, au Mexique, etc.). La kaolinite est le minéral alumineux le plus fréquent ; la gibbsite est rare.

Aux climats soudanien et sahélien, correspondent des pédogénèses assez particulières liées aux conditions générales de la topographie et également aux roches-mères. Il s'avère souvent que ces sols sont liés entre eux génétiquement suivant une chaîne de sols ; chaque membre d'une séquence influençant ceux qui se trouvent au-dessous de lui. Aussi, dans chacun des membres d'une séquence, il n'est pas toujours aisé de reconnaître ce qui provient de l'altération « in situ » et ce qui a été introduit dans le profil, le fer, le calcium, le sodium pouvant migrer assez loin.

L'influence des roches-mères est également importante et dans bien des cas, les produits de l'altération sont déterminés par la nature de la roche, hydroxydes de fer et kaolinite dans le cas de roches acides, montmorillonites dans celui de roches basiques.

L'inventaire des minéraux des sols développés sous un climat où règne actuellement une longue saison sèche a été effectué par de nombreux auteurs, par exemple en Afrique du Sud, à Ceylan, en Chine, etc. On peut faire à leur

PIAS, 1958, 1968a, b.
GAVAUD, 1965, 1970.
MICHEL, 1969.

JAHN, 1958.

SHERMAN et ALEXANDER, 1959.
SEGALEN, 1956a, 1957.
SEGALEN et LÉON, 1970.

MILNE, 1935.
BOCQUIER, 1968.

BOULVERT, 1968.

PAQUET, 1970.

sujet deux remarques. (a) La grande variété des constituants alumineux où abondent illite et montmorillonite à côté de la kaolinite, alors que la vermiculite est rare. (b) Lorsque la pluviométrie augmente, les minéraux à trois couches tendent à disparaître au profit de la kaolinite et parfois de la gibbsite. On doit à H. PAQUET le premier véritable inventaire des produits d'altération que l'on peut trouver dans les sols d'Afrique occidentale. On constate tout d'abord une très grande variété qui est très fortement influencée par les roches-mères et le drainage, ensuite un caractère généralement ménagé des hydrolyses et altérations. Les feldspaths sont pulvérisés mais non détruits entièrement ; les chlorites sont rapidement dégradées ; il en est de même des minéraux ferromagnésiens ; les illites se maintiennent. La kaolinite est présente en plus ou moins grande abondance dans tous les sols ; elle peut être néoformée ou bien héritée. La montmorillonite est fréquente dans les zones planes à drainage ralenti, dans celles où abondent les minéraux ferromagnésiens. La vermiculite est rare ou absente, il en est de même de la gibbsite.

WATSON, 1962.

Les différents sols observés dépendent beaucoup du mode d'évacuation des produits de l'altération. Lorsque le drainage est bon, sans engorgement même temporaire, les sols sont uniformément rubéfiés et colorés par des produits ferrugineux. Il peut s'agir de sols ferrallitiques formés antérieurement ou bien de sols *rouges tropicaux* qu'on peut rattacher aux sols fersiallitiques. On en connaît au Nord du Cameroun, aux Indes, au Mexique, etc. L'aluminium provenant de l'altération des minéraux primaires se place dans les couches octaédriques des kaolinite et montmorillonite (ou dans les couches tétraédriques des montmorillonites). Le fer est dans les réseaux des minéraux 2/1 et à l'extérieur de ceux-ci sous forme amorphe ou cristallisée, à la manière de ce qui se passe dans les sols du milieu méditerranéen.

D. MARTIN, SIEFFERMAN et VAL-
LERIE, 1966.
NAGELSMIDT, DESAI et MUIR,
1940.
SEGALEN et LÉON, 1970.

BRINKMAN, 1969.

Dans les stations moins bien drainées, interviennent les effets des variations annuelles du potentiel redox. Celles-ci agissent sur le fer, qui, après passage sous une forme réduite, peut migrer dans le profil ou le long des pentes pour s'accumuler plus bas sous des formes variées. L'alternance d'oxydation et réduction s'accompagne de la libération d'ions hydrogène, suivant un processus dénommé « ferolyse » par BRINKMAN. Les ions hydrogène libérés attaquent les minéraux argileux de la partie supérieure des profils et en même temps se produisent départ de fer et diminution des teneurs en argile, beaucoup de ces sols appartiennent alors à la catégorie des *ferrugineux tropicaux*. Le fer mis en mouvement peut circuler sur des distances variables. Si le milieu d'accueil est oxydant, acide, pauvre en silice et en bases, il se forme des accumulations discontinues (concrétions) ou continues (cuirasses) suivant un mécanisme décrit par MAIGNIEN. Si le milieu d'accueil est neutre ou basique, avec de la silice et des bases, le fer est incorporé dans des minéraux de type montmorillonite ou beidellite ferrifère.

MAIGNIEN, 1958.

BOCQUIER, 1964.

Au voisinage des massifs granitiques ou gneissiques, riches en minéraux calco-sodiques, le sodium libéré au cours de l'altération est exporté, à l'état de carbonate ou bicarbonate, formes sous lesquelles il s'accumule dans la cuvette tchadienne, dans certains bassins fermés du Mexique, du Tanganyika, etc. Le sol appartient alors à la classe des sols halomorphes et peut présenter des structures compactes ou en colonnes, comme dans les solonetz. L'aluminium est présent surtout dans les minéraux 2/1 incluant la majeure partie du fer. On passe alors à des sols de type *solonetz-solodisés* ou *planosols* où les horizons supérieurs sont privés de fer et d'argile. La ferolyse peut être un élément d'explication des dégradations observées.

DUDAL, 1967.

Une grande partie des grandes plaines intérieures du Mali, du Tchad, du Soudan, du Mexique, etc., est occupée par des *vertisols*. D'autre part, on peut admettre que certains ions nécessaires à leur formation sont véhiculés par les solutions et déposés dans les zones basses à forte évaporation saisonnière. Le minéral dominant est alors la montmorillonite avec des quantités variées, mais bien moindres de kaolinite. H. PAQUET puis BOCQUIER *et al.* emploient pour désigner cette abondance de minéral 2/1 l'expression de « invasion de la montmorillonite ». D'autre part, les roches basiques abondantes sur les plateaux d'Ethiopie et des Indes occupent également des étendues planes considérables et portent, elles aussi, des *vertisols* (on dira « régur » aux Indes), riches en montmorillonite.

PAQUET, 1970.

BOCQUIER, PAQUET et MILLOT, 1970.

8.6.3. Le sort de l'aluminium

Dans l'ensemble de la zone tropicale, la dynamique de l'aluminium apparaît sous la dépendance des facteurs climatiques certes, mais aussi sous celle des roches-mères et celle des conditions du drainage. L'aluminium présent dans des minéraux de la famille de la kaolinite provient très souvent par héritage de sols formés sous des climats passés, différents de l'actuel.

Les transformations subies par des micas permettent d'aboutir à des illites ou à des montmorillonites, mais le stade vermiculite est très généralement dépassé. Il y a, à l'heure actuelle, dans les sols à bon drainage ou à drainage médiocre, en milieu acide, synthèse de kaolinite, tandis qu'en milieu neutre ou alcalin, l'aluminium est incorporé dans des montmorillonites ou beidellites de synthèse. Dans les conditions alcalines accompagnant l'accumulation absolue de carbonates de sodium s'effectue la genèse de zéolites comme l'analcime, aux dépens de produits volcaniques cendreux mais aussi de montmorillonite. Dans les conditions de très bon drainage, et dans les parties les plus humides, on voit apparaître la gibbsite inconnue dans les parties les plus sèches. Enfin, certains sols perdent une partie de leurs minéraux argileux à la partie supérieure des profils, le mécanisme de la ferrolyse peut parmi d'autres être tenu pour responsable de cette disparition.

FRANKART et HERBILLON, 1971.

8.7. LE MILIEU ÉQUATORIAL

8.7.1. Présentation du milieu

Ce milieu occupe une aire géographique discontinue, située de part et d'autre de l'Equateur. Il est représenté en Amérique Centrale et du Sud (Guyanes et Amazonie), en Afrique (Sud de la Côte d'Ivoire, du Ghana, du Nigéria, du Cameroun, du Gabon, du Congo), sur la côte Est de Madagascar en Malaisie et en Indonésie.

Du point de vue climatique, le milieu est caractérisé par un nombre élevé de mois pluviothermiques (9 à 10) et d'un petit nombre de mois arides. La répartition sur une très longue partie de l'année de la pluie apparaît plus importante que la pluviométrie totale dont le minimum se situe autour de 1 800 mm. Dans certaines zones très pluvieuses, comme les pentes du Mont Cameroun, les précipitations peuvent atteindre 10 à 12 m. Si la pluie peut tomber tout au long de l'année, elle peut également être concentrée en deux saisons séparées par deux courtes saisons sèches. L'une d'elles correspond

le plus souvent à une atténuation de la saison des pluies plus qu'à un véritable arrêt des précipitations. Quoi qu'il en soit, le degré d'hygrométrie reste très élevé toute l'année, et la pluviométrie est égale ou supérieure à l'évaporation mesurée. La température de tous les mois se maintient entre 23° et 26°. Les variations diurnes sont généralement plus importantes que les variations inter-annuelles. Ce type de climat est dénommé « congolais » ou « indonésien ». D'autres appellations correspondant à des particularités locales sont connues.

La végétation correspondant à ce milieu est la forêt dense sempervirente (ou ombrophile). Elle se reconstitue beaucoup plus facilement que la forêt méso- ou tropophile du milieu tropical, lorsqu'elle vient à être détruite par la hache. La destruction par le feu, du fait de l'humidité très élevée, est rendue très difficile. Les savanes ouvertes en forêt ombrophile sont, de ce fait, beaucoup plus limitées qu'en zone de climat tropical et perdent du terrain, si l'homme ne les entretient pas.

Les roches-mères qui prédominent dans ce milieu sont, en gros, les mêmes que celles du milieu précédent avec beaucoup de roches cristallines acides et sédimentaires détritiques d'origine continentale. Cependant, les roches sédimentaires d'origine marine, les roches volcaniques sont abondamment représentées en Indonésie, en Amérique andine et dans les îles du Pacifique. La plupart des péridotites contiennent très peu d'aluminium. Aussi, les sols qui en dérivent sont ils pauvres en produits alumineux. Cependant, aux Philippines, on signale des latérites contenant de 7 à 15 % d'alumine, dans l'île de Surigao.

La topographie peut être montagneuse, avec évacuation très rapide des solutions, ou constituée par un moutonnement infini de petites collines à pentes convexes assez raides (les demi-oranges) où le drainage est bon au sommet et sur les pentes, mais médiocre entre les collines. Les sols développés dans le milieu équatorial appartiennent à différentes catégories parmi lesquelles les sols ferrallitiques sont très largement représentés. On observe également dans cette zone des sols hydromorphes, des podzols et des andosols.

SANTOS YNIGO, 1965.

8.7.2. Les grandes catégories de sols

SABOT, 1952.
AUBERT, 1954.
AUBERT et SEGALIN, 1966.
AUBERT, 1964.
MAIGNIEN, 1966.
CHATELIN, 1972.
LEVEQUE, 1967.
LELONG et MILLOT, 1966.
LELONG, 1964.
NYE, 1955.
CHATELIN, 1964 à 1968.
COLMET-DAAGE *et al.*, 1969.

Dans les *sols ferrallitiques* (1), les différenciations morphologiques, les caractères physiques et chimiques peuvent être assez variés, mais tous les sols présentent, du point de vue minéralogique un certain nombre de caractéristiques qui résultent de l'*hydrolyse très poussée* qui affecte la plupart des minéraux altérables. Seul un petit nombre de minéraux n'est pas touché par cette hydrolyse. Les micas blancs résistent très longtemps ; la présence d'illite est fréquente dans les sols formés à partir des roches du socle cristallin ou de roches sédimentaires en Afrique. La montmorillonite, la vermiculite sont rarement observées et correspondent à des conditions locales de mauvais drainage. Dans certains sols dérivés de calcaire à Haïti, on trouve un minéral à 14 Å à côté de kaolinite, de gibbsite et de boehmite. Un certain nombre de minéraux non alumineux comme la magnétite ou l'ilménite ne sont pas touchés par cette hydrolyse. Le quartz lui-même est atteint de « carie » et se dissout partiellement. Ce sont les oxydes et hydroxydes de fer qui donnent aux sols leurs couleurs rouges ou jaunes. En cas de drainage difficile, à une certaine

(1) Les sols ferrallitiques apparaissent comme tout à fait caractéristiques du milieu équatorial. Ils sont également connus dans le milieu tropical (cf. parag. 8.6.2.) et ont été décrits et étudiés par de très nombreux auteurs de toutes nationalités. Une étude complète de ces sols est effectuée par CHATELIN (1972).

profondeur, on voit apparaître des « zones tachetées », différentes des « zones d'altération ». Les différences dans la qualité du drainage se manifestent également dans la nature des produits alumineux.

8.7.3. Dynamique de l'aluminium

Des hydrolyses très poussées, sur de grandes épaisseurs caractérisent les sols ferrallitiques. L'enlèvement des bases (sodium, potassium, calcium, magnésium) est important. La base la mieux représentée, bien que souvent en faible quantité, sur le complexe absorbant, est le calcium. Si les conditions de drainage sont normales, le fer se présente sous forme de sesquioxyde trivalent mais ne fait pas partie du réseau d'un minéral argileux ; il a tendance à s'accumuler sur place. La silice des silicates, et même du quartz, est partiellement éliminée. L'aluminium peut suivre plusieurs voies.

(a) Les hydroxydes peuvent apparaître immédiatement. Des minéraux primaires comme l'orthose, les plagioclases, les feldspathoïdes, sont privés complètement de leur silice et l'hydroxyde d'aluminium précipite sous forme amorphe, ou cristalline. L'apparition, dans ces conditions, de gibbsite a été notée par de nombreux auteurs. Il est estimé que dans ce cas de très bonnes conditions de drainage doivent être réalisées pour que l'enlèvement de la silice soit complet.

(b) Dans de très nombreux cas, la silice n'est pas totalement évacuée et la concentration est supérieure à la teneur critique de 1,25 ppm, et se recombine alors à l'alumine pour former des minéraux argileux. Les minéraux 2/1 n'ont qu'une existence éphémère et locale, puisque les quantités de silice et de bases nécessaires ne peuvent s'observer que dans des conditions particulières. Les minéraux kaolinitiques (kaolinite et halloysite) sont très abondamment représentés. Ils peuvent être seuls ou en mélange avec des hydroxydes. La dominance de l'une ou l'autre famille de minéraux apparaît liée à un certain nombre de facteurs dont les principaux sont le drainage, la nature physique et chimique des roches-mères. Les sols ferrallitiques d'Afrique Centrale, dérivés de roches acides, riches en silice, occupent des paysages relativement peu accidentés. Ils sont généralement pauvres en gibbsite et riches en kaolinite. Les pays au relief tourmenté (comme Madagascar), même à roches acides, les massifs volcaniques aux roches basiques et généralement bien drainés, portent des sols où abonde la gibbsite.

(c) Les minéraux kaolinitiques secondaires peuvent eux-mêmes s'altérer et perdre une partie de leur silice en donnant naissance à de la gibbsite. L'altération des minéraux argileux, et en particulier de la kaolinite, a été souvent observée. Un milieu à très bon drainage est indispensable pour « arracher » la silice. BOURGEAT a montré qu'on pouvait obtenir de la gibbsite en abondance à partir de minéraux dégradés lorsque les profils avaient subi un rajeunissement important.

Dans les sols ferrallitiques, l'aboutissement normalement observé pour l'aluminium est donc soit la kaolinite, soit les hydroxydes. Il apparaît difficile de distinguer sur des bases purement climatiques la monosiallisation et l'allitisation envisagées par PEDRO. Drainage et roches-mères interviennent pour contrarier le schéma proposé.

Dans un certain nombre de cas précis, les accumulations d'alumine sous forme de gibbsite ou de boehmite sont telles qu'elles peuvent intéresser les mineurs. Elles font l'objet du chapitre suivant.

LACROIX, 1926.
HARRISON, 1933.
MILLOT, 1964.
STEPHEN, 1963.

SEGALEN, 1965.

BOURGEAT, 1970.

SEGALEN, 1957.
GENSE, 1968.
DAMOUR, 1969.
BOURGEAT, 1970.
DELVIGNE, 1965, 1967.

PEDRO, 1966.

Les andosols ne sont pas propres au milieu équatorial ; on aurait pu en parler lors de la présentation des milieux subtropical ou tempéré. Toutefois, leur abondance dans les régions chaudes et humides du globe, leur parenté avec les sols ferrallitiques incitent à les examiner ici.

AOMINE et YOSHINAGA, 1955.

Les andosols correspondent généralement à des climats très humides à période sèche courte. Ils dérivent de roches volcaniques massives ou de roches très divisées, comme les cendres, riches en verre. Ils sont souvent très riches en matière organique et contiennent des produits minéraux amorphes en abondance, à côté de produits cristallisés : minéraux argileux variés et hydroxydes d'aluminium. Ils fixent des quantités élevées de phosphates. Soumis à une hydrolyse brutale, les produits vitreux des roches volcaniques sont privés de leurs bases et d'une partie de la silice. L'aluminium reste incorporé dans un produit non organisé pour lequel il est difficile de fixer des propriétés chimiques ou physiques précises. Avec le temps, ces produits amorphes évoluent et se transforment en halloysite et/ou gibbsite.

DIDIER-DE-SAINT-AMAND, 1968.
SEGALEN, 1967.

Les sols hydromorphes correspondant au milieu équatorial subissent du fait de la très longue saison des pluies un engorgement quasi-total. L'hydromorphie se traduit par une accumulation de matière organique, par une diminution, voire une disparition des produits ferrugineux. Les produits alumineux demeurent les mêmes que ceux du bassin versant dont ils sont issus.

Les podzols sont connus en zone équatoriale et ont été décrits par divers auteurs (1). Ces sols sont issus de roches très pauvres en bases, dépourvues de minéraux altérables, où la matière organique a tendance à s'accumuler et s'acidifier. Malgré un développement des profils très important, ces podzols sont plus proches de ceux décrits par DUCHAUFOR en climat atlantique que de ceux des régions boréales décrites par les auteurs soviétiques.

8.7.4. Le sort de l'aluminium

HERBILLON *et al.*, 1966.

Dans le milieu équatorial, la quasi-totalité des minéraux constitutifs des roches sont détruits par l'hydrolyse. L'aluminium est complètement séparé des points de départ. Si le drainage est bon, comme c'est le cas dans les chaînes de montagne, les massifs volcaniques ou les vieilles surfaces rajeunies par un nouveau départ de l'érosion, la gibbsite est le minéral dominant (avec accessoirement de la boehmite). Dans certains cas, les hydroxydes cristallisés sont remplacés par des produits amorphes dont l'importance agronomique n'est pas négligeable. Lorsque le drainage est moins bon, sur les vieilles surfaces d'aplanissement, la kaolinite est le minéral prépondérant ; la gibbsite n'est alors observée que sur les sommets des versants. Les verres volcaniques sont altérés, privés de leurs bases, hydratés, pour former des minéraux non cristallisés les allophanes, susceptibles à leur tour de donner naissance à de l'halloysite et/ou à de la gibbsite. Les minéraux 2/1 de synthèse, comme la montmorillonite sont inconnus sauf en des endroits très localisés à mauvais drainage. Les minéraux 2/1 de transformation comme les illites sont par contre assez souvent observés.

(1) RIQUIER, 1951, Madagascar ; LENEUF, 1959, Côte d'Ivoire ; ANDRIESSE, 1970, Malaisie ; DUCHAUFOR, 1951.

8.8. LES MILIEUX DÉSERTIQUES

DRESCH, 1967.
TRICART et CAILLEUX, 1965.

On considère qu'un milieu désertique est celui qui présente une précipitation suffisamment faible pour empêcher le développement de la végétation. Il s'en suit qu'aucune altération chimique importante n'est possible et par conséquent la genèse d'un véritable sol n'a pas lieu. La fréquence et la force des vents provoquent une érosion éolienne intense et donnent naissance à des formes de dégradations et d'accumulations maintenant bien connues.

On peut distinguer des déserts froids observés en Asie Centrale où la répartition des mois est du type suivant : 6 mois arides, 2 mois tempérés, 2 mois froids et 2 mois glacials. La température minimale est comprise entre -5 et -10° , la température maximale atteint $25 - 30^{\circ}$. La précipitation est inférieure à 200 mm.

Dans les déserts chauds, beaucoup plus étendus, les mois arides sont plus nombreux (9 à 11) associés à un mois pluviothermique ou un ou deux mois tempérés.

Les caractéristiques communes de ces déserts froids ou chauds est l'absence de processus pédogénétiques autres que l'accumulation des sels (Takyr en Asie ; Chott au Sahara septentrional). La désagrégation mécanique due à l'alternance de chaud et de froid très rapprochée, la déflation éolienne qui provoque le déplacement continu des parties fines, sont à la base de la formation de matériaux rocheux fragmentés ou sableux. Dans aucun de ces cas, l'aluminium n'est directement concerné.

DUTIL, 1971.

La présence de sols à kaolinite ou montmorillonite dans les déserts doit être considérée comme un héritage de périodes antérieures plus humides.

8.9. CONCLUSIONS

Le survol rapide des conditions qui gouvernent l'altération des minéraux et la pédogénèse dans quelques milieux caractéristiques du globe permet de tirer quelques conclusions en ce qui concerne la dynamique de l'aluminium.

Dans les milieux polaire, désertique chaud ou froid, il n'y a pas altération chimique à proprement parler, mais fractionnement mécanique aboutissant à une réduction de la taille des particules. L'héritage est le seul mode de formation qui puisse être invoqué. Tout au plus un début de transformation permet d'obtenir des minéraux interstratifiés (hydromicas).

Le milieu tempéré porte la marque des glaciations qui ont intéressé les deux hémisphères pendant le Quaternaire. Des matériaux d'origine morainique ou périglaciaire (loess) constituent très souvent les matériaux originels des sols, indépendants du substrat géologique qu'ils recouvrent. Dans les zones les plus froides, l'héritage et les transformations intéressent à peu près seuls les minéraux alumineux ; les néoformations sont réduites. La montmorillonite paraît toujours être le minéral auquel aboutissent les séquences d'évolution. L'aluminium est stocké dans les couches octaédriques et tétraédriques. Au cours de la podzolisation, il apparaît de petites quantités d'hydroxydes amorphes. Dans les chernozems, il semble que l'évolution minérale soit très réduite.

La zone méditerranéenne n'est plus caractérisée par les matériaux d'origine glaciaire mais par une très grande abondance des roches calcaires qui ont été

plissées au cours de l'orogénèse alpine. L'héritage, après dissolution du carbonate de calcium, est le processus qu'il faut presque toujours invoquer en ce qui concerne les minéraux alumineux. La montmorillonite est encore le minéral qui paraît le plus stable dans ce milieu. Dans les parties les plus humides, un peu de kaolinite et parfois de gibbsite néoformées peuvent être observées.

Dans le milieu subtropical, c'est la néoformation qui devient la règle. Les transformations sont moins importantes. L'aluminium est présent, surtout dans la kaolinite ainsi que dans la gibbsite. Mais il est remarquable de noter la présence de minéraux à trois couches (vermiculite ou montmorillonite) avec très fréquemment de l'aluminium interfoliaire. Ce milieu paraît faire transition entre le milieu tempéré et le milieu équatorial.

Le milieu tropical présente une dualité marquée due aux différences de topographie et de drainage. Dans les milieux bien drainés, la synthèse est la règle et la kaolinite est abondante, mais les hydrolyses ne sont pas assez puissantes pour détruire tous les réseaux primitifs. Des minéraux primaires subsistent, les réseaux 2/1 également, la gibbsite n'est pas formée. Dans les régions à drainage médiocre, des transformations ont lieu, mais la synthèse de minéraux 2/1 montmorillonitiques et ferri-fères est la règle à côté d'un peu de kaolinite.

Enfin, dans le milieu équatorial, l'hydrolyse détruit presque tous les minéraux primaires. La synthèse est alors prédominante. La kaolinite abonde dans les milieux les moins bien drainés, la gibbsite au contraire prédomine dans le cas des meilleurs drainages.

Par conséquent, l'aluminium se maintient à peu près toujours dans les sols en dépit de conditions diverses de la pédogénèse, alors que le passage vers des milieux plus chauds et plus humides s'accompagne d'une perte de bases et de silice. L'aluminium est présent d'abord dans des réseaux 2/2 ou 2/1 à structures relativement compliquées. On assiste ensuite à une grande stabilité de la forme montmorillonite qui est le minéral obtenu par transformation et héritage dans les milieux tempérés et méditerranéens, par synthèse dans les milieux tropicaux à mauvais drainage. L'arrivée dans les milieux chauds et humides s'accompagne des formes les plus simples : kaolinite et hydroxydes obtenus par synthèse. L'importance de ces dernières formes est telle qu'elle a justifié leur examen dans le chapitre suivant. Toutefois, on peut se demander si dans cette comparaison effectuée des différents milieux on n'a pas donné une trop grande importance au facteur climatique. Certes, c'est bien lui qui règle la distribution de l'eau et, par la température, l'activité de celle-ci ; c'est lui qui règle le développement des végétaux et des minéraux dont les débris s'accumulent dans et sur le sol.

Mais il faudrait pour que la comparaison soit valable que les autres facteurs soient assez semblables. Or deux sont très différents : les roches-mères et le temps.

Il ne devrait pas y avoir de raison pour qu'on trouve une roche-mère en plus grande abondance dans une région que dans une autre ; mais c'est pourtant ce qui se passe. Les glaciations quaternaires ont provoqué la mise en place en surface, même loin des glaciers, de matériaux particuliers souvent fort différents d'un substrat peu éloigné. Il se trouve que le milieu méditerranéen coïncide presque entièrement avec des roches calcaires plissées récemment. Il se trouve encore que le milieu tropical concerne une région de roches gneissiques ou granitiques dominantes.

Mais il y a plus. Si l'orogénèse alpine date de la fin du Tertiaire, il est fort probable que les sols formés au cours du Quaternaire ont été déplacés et redistribués dans les plaines environnantes. C'est le cas du Maroc et du Liban. Mais dans la zone tempérée, la fonte du dernier glacier est très récente (11 000 ans à Stockholm). Par conséquent, tous les sols de cette zone sont très jeunes, comparés à ceux des milieux tropical et équatorial. Ceci explique la faible épaisseur des profils et le fait que l'expression de la différenciation pédologique porte essentiellement sur le fer, la matière organique, le calcaire, ce qui peut se faire assez rapidement, et non sur la matière minérale silicatée qui évolue très lentement par hydrolyse. On peut se demander ce qui se serait passé dans la zone tempérée si cette hydrolyse qui n'agit que depuis quelques milliers d'années avait, comme sous les tropiques, agi depuis plusieurs millions d'années. Est-ce qu'on aurait accordé à la vitesse des réactions des hydrolyses, qui est réduite de moitié lorsqu'on abaisse la température de dix degrés, la même importance si ces hydrolyses avaient pu s'exercer pendant des millions d'années ?

Par conséquent, il semble qu'il y ait deux parts à la surface du globe.

Dans l'une, des matériaux particuliers sont altérés sous des climats différents mais sensiblement depuis le même temps. Les profils sont peu épais et les processus pédologiques qui nous frappent sont de ceux qui se manifestent rapidement : accumulation de matière organique, migration du fer, de l'argile, déplacement de carbonate de calcium. C'est seulement dans les podzols que l'altération des minéraux par l'action combinée des ions hydrogène et de produits organiques est la plus efficace.

Dans l'autre, sans que ces processus soient supprimés, ils passent au deuxième plan du fait de l'hydrolyse, processus lent mais qui a eu le temps d'agir longuement. On connaît des sols en zone équatoriale ou tropicale où l'hydrolyse est responsable des caractéristiques essentielles des sols.

On peut donc, en ce qui concerne les sols du monde entier, considérer que leurs comparaisons sur la base des climats ne peut se faire que si, en même temps, les roches-mères et le temps disponible pour l'évolution des sols ne sont pas trop différents.

L'accumulation des produits alumineux

Le problème des bauxites

9.1. INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, on a vu quelles étaient les conditions les plus favorables à l'individualisation d'hydroxydes d'aluminium, à savoir : une quantité de pluie suffisante pour assurer l'hydrolyse des minéraux primaires, un bon drainage pour assurer l'évacuation de produits autres que l'aluminium, un manque d'approvisionnement en silice de manière à éviter une recombinaison de l'alumine et de la silice pour former des minéraux argileux. Il est également probable qu'il faut aussi un temps assez long.

Les hydroxydes peuvent revêtir dans le sol des formes très diverses, depuis le cristal isolé de très faible taille jusqu'à la cuirasse de plusieurs mètres d'épaisseur. Les sols qui les contiennent ne présentent alors plus qu'un intérêt médiocre pour l'agriculture, mais grandissant pour les mineurs qui ont prospecté le monde systématiquement à leur recherche. Cependant, la découverte des gisements d'alumine n'a pas commencé par ceux-là, mais par ceux d'Europe occidentale, à proximité des centres de développement industriel, au cours du XIX^e siècle.

Tous ces gisements, contrairement aux précédents, sont associés à des roches calcaires, comme ceux du Midi de la France où ont été découverts et étudiés des produits nommés par la suite « bauxites ». Le succès qu'obtint ce nom, fait qu'il a été appliqué par les mineurs à tous les produits suffisamment riches en hydroxydes pour justifier une exploitation. A l'heure actuelle, le mot bauxite désigne donc des matériaux alumineux associés aussi bien à des roches calcaires qu'à des roches éruptives acides ou basiques. Ce mot a été utilisé également par les pédologues qui ajoutent à la désignation du sol le qualificatif de bauxitique, lorsque la teneur en alumine est particulièrement élevée. Les pédologues réservent le nom de « latérite » à des formations indurées mais riches en oxydes et hydroxydes de fer.

Dans ce chapitre, sont prises en considération toutes ces formations hyperalumineuses dont certaines sont considérées comme actuelles, mais dont beaucoup sont héritées d'une très longue évolution. Dans une première partie, sont étudiés les sols riches en alumine et les divers modes d'accumulation depuis les formes les plus discrètes jusqu'aux cuirasses. Dans la deuxième partie, on examine les matériaux alumineux associés aux calcaires qui se

BUCHANAN, 1807.
PENDLETON, 1941.

présentent la plupart du temps comme un véritable sédiment compris entre un toit et un mur. Pour terminer, on compare les deux types de formations pour lesquelles les explications les plus diverses ont été présentées par de nombreux auteurs qui opposaient les deux types de bauxites, à savoir :

- bauxites silicatées et bauxites calcaires ou
- bauxites de latérite et bauxites de karst, etc.

On tentera de préciser les points de ressemblance et les différences qui peuvent exister.

9.2. LES SOLS RICHES EN ALUMINE ASSOCIÉS A DES MATÉRIAUX NON CALCAIRES

BAUER, 1898.

HOLLAND, 1903.

FOX, 1923.

HARRISON, 1933, 1954.

LACROIX, 1913, 1926.

Les sols contenant des hydroxydes d'aluminium sont connus depuis plus de soixante-dix ans et c'est le mérite de BAUER d'avoir, le premier, décrit et analysé des sols des Seychelles en montrant qu'ils contenaient des hydroxydes libres. Par la suite, ces hydroxydes d'aluminium furent identifiés dans de nombreux points de la zone intertropicale, en particulier aux Indes, en Guyane, en Guinée, à Madagascar, etc., à la fois par l'analyse chimique et par des examens optiques.

Au cours du grand développement des études pédologiques qui suivit cette période de découverte, ces produits furent bien retrouvés dans les pays où ils avaient été identifiés pour la première fois, mais aussi dans un très grand nombre d'autres pays d'Afrique, d'Asie et d'Amérique, aux Antilles, dans les îles du Pacifique. Les produits alumineux sont souvent des constituants normaux des sols. Ils y revêtent des formes diffuses, se présentent comme des concrétions de formes variées, ou bien des blocs de grande dimension ou de cuirasses.

9.2.1. Les sols à hydroxydes diffus

La répartition de ces sols est très vaste à travers la zone intertropicale : le milieu climatique qui paraît leur être le plus favorable est le milieu équatorial, mais les parties les plus humides du milieu tropical leur conviennent également (climat guinéen en particulier). Les climats tropicaux à longue saison sèche en sont généralement dépourvus. On sait maintenant qu'on peut en trouver dans les sols des milieux subtropical, méditerranéen, et même tempéré.

Ce sont les roches volcaniques basiques (basaltes et roches voisines : basanites, ankaratrites, etc.), les roches dépourvues de quartz comme les syénites, les syénites néphéliniques, qui donnent naissance aux plus grandes quantités d'hydroxydes observées dans les sols. Les roches acides, riches en quartz, comme c'est le cas en Afrique centrale ou occidentale, par contre, en produisent moins. On a souvent prétendu que les roches calcaires n'étaient pas en mesure de supporter des sols à hydroxydes. Mais, à condition qu'il y ait un résidu altérable suffisamment important, ces roches ne diffèrent pas des autres dans ce domaine. Lorsque la décarbonatation est achevée, le résidu est susceptible de s'altérer jusqu'à former des hydroxydes. Aux environs de Majunga, sur la côte ouest de Madagascar, c'est ce qui a pu être observé.

SEGALEN, 1956. b

Les conditions de drainage apparaissent particulièrement importantes dans l'apparition des hydroxydes. De nombreux auteurs ont insisté sur ce

MILLOT, 1964.
DELVIGNE, 1965.
SEGALEN, 1965.

point et pensent que l'élimination convenable de la silice est une condition préalable à la formation de l'alumine. Tout ce qui accélère ce drainage est de nature à favoriser son accumulation.

TARDY, 1969.

La nature des minéraux a également une importance considérable et, parmi les plagioclases, par exemple, ce sont les termes calciques qui ont le moins de silice à perdre, et qui sont les plus faciles à altérer en gibbsite.

COLMET-DAAGE, 1969

C'est sous cette dernière forme, à de rares exceptions près, que l'alumine se présente dans les sols. Dans un petit nombre de cas, on trouve des quantités variables de boehmite. Mais ces minéraux ne sont pas reconnaissables à l'œil et l'identification immédiate sur le terrain est exclue. La reconnaissance au microscope polarisant est parfois difficile à faire, vu la petitesse des cristaux. Cependant, A. NOVIKOFF observe, dans des altérations de roches éruptives et métamorphiques au Congo, deux générations de gibbsite de taille différente, l'une de petite taille, l'autre d'apport ($> 20 \mu$). Il faut avoir recours à un mode de détermination chimique (analyse au réactif triacide suivie du calcul du rapport silice/alumine ; extraction de l'alumine libre) ou bien thermique (établissement d'une courbe d'analyse thermique différentielle ou pondérale), ou bien physique (diffraction des rayons X).

NOVIKOFF, 1969.

Dans bien des cas, la présence de gibbsite, même en abondance, ne provoque pas l'induration du sol. Parfois, c'est le sol meuble qui est exploité par les mineurs. Aux Antilles, par exemple, on met de côté avec un bull-dozer l'horizon humifère, et on exploite l'horizon B qui surmonte les roches-mères. A la fin de l'opération, l'horizon A est étalé de nouveau et réutilisé pour l'agriculture.

9.2.2. Les sols à hydroxydes indurés

LACROIX, 1926.

Dans un certain nombre de cas, les hydroxydes d'aluminium présents dans le sol se matérialisent de manière visible et variée. Parfois, de grands cristaux de gibbsite, en paillettes entrecroisées peuvent être visibles. LACROIX a montré à Madagascar, que dans des pegmatites altérées, les feldspaths étaient remplacés par de la gibbsite en grands cristaux. Par ailleurs, l'auteur a pu observer des cristallisations de gibbsite dans des fentes de bauxites de l'Adamaoua au Cameroun, indiquant une remise en mouvement et une recristallisation de l'alumine. De même, en Nouvelle-Calédonie, dans des sols dérivés de gabbros, des cristaux de gibbsite ont été vus (et identifiés au laboratoire). Mais il est certain que de telles cristallisations demeurent rares.

SHERMAN et IKAWA, 1959.
SHERMAN, 1957.
SHERMAN et MATSUSAKA, 1965.

Par contre, on peut observer, dans de nombreux pays, des amas blancs ou rosés de taille et de formes très diverses. SHERMAN et MATSUSAKA les ont décrits et classés en quatre catégories que l'on présente brièvement :

(a) Un type arrondi, de quelques millimètres à 2 - 3 cm, plus dur que le sol environnant mais de la même couleur que lui.

(b) Un type plus ou moins irrégulier, formé par dépôt de gibbsite autour de fragments de roches intacts. La limite est très brutale entre la roche et la gibbsite. Souvent, la couche externe de la concrétion est constituée d'halloysite.

(c) La concrétion prend une forme allongée, creuse en son milieu. Cette concrétion évoque le dépôt d'alumine autour d'une racine. Les constituants sont la gibbsite et l'halloysite.

(d) La concrétion prend une forme quelconque avec des appendices variés à partir d'une masse centrale. Ces amas évoquent les derniers résidus d'une altération, avec parfois le dépôt d'alumine sur des nodules antérieurs.

VAN BEMMELN, 1941.
WADA et AOMINE, 1966.

Les accumulations décrites par les divers auteurs qui les ont observées peuvent se rattacher à l'une ou à l'autre des catégories précédentes. Elles sont signalées en Indonésie dans l'île de Bintan, dans des sols dérivés de produits volcaniques acides ; au Japon dans des altérations de couches andésitiques. Mais un petit nombre de zones géographiques apparaissent favorables à leur développement. Alors que des étendues immenses d'Afrique sont totalement dépourvues d'accumulations de ce genre, on en observe en abondance en quelques points dans l'Ouest Cameroun. Au voisinage de la localité de Fomban des sols ferrallitiques dérivés de basalte ancien contiennent en abondance des concrétions du type (d).

SEGALEN, 1967.

WEECKSTEEN, 1957.
DUMORT, 1968.

Dans d'autres parties de l'Ouest-Cameroun et plus spécialement à Fongo-Tongo près de Dschang, des masses d'accumulations de ce genre ont été observées et étudiées en vue d'une exploitation éventuelle. Mais le tonnage global s'est avéré un peu faible. Dans ce cas, ces masses alumineuses dérivent de trachytes.

LACROIX, 1926.

BOURGEAT, 1970.

Madagascar, dans sa partie centrale et orientale, présente des sols ferrallitiques où les accumulations alumineuses sont particulièrement nombreuses et abondantes. LACROIX avait noté le premier des accumulations variées et celles qui ont un aspect radiciforme l'avaient particulièrement frappé. Les pédologues de l'ORSTOM ont observé toutes les formes décrites par SHERMAN et MATSUSAKA, et BOURGEAT a indiqué que ces accumulations sont abondantes dans des profils ayant subi un rajeunissement par l'érosion.

FELLOM, 1957.
SHERMAN, 1957.

Les îles Hawaii apparaissent également un lieu où abondent ces accumulations alumineuses. Elles sont associées à des produits volcaniques divers, depuis les cendres andésitiques jusqu'aux coulées de basalte. Leur exploitation, après un enrichissement par lavage, est possible par exemple à Bintan.

WEECKSTEEN, 1957.
SHERMAN, IKAWA et MATSUSAKA, 1969.

Dans un certain nombre de cas, les masses alumineuses paraissent bien s'être formées là où on les observe, et particulièrement dans les cendres volcaniques du Japon et des Hawaii, où le passage cendre-concrétion est brutal. Ailleurs, la masse alumineuse paraît avoir été remaniée et c'est le cas au Cameroun dans le gisement de Fongo-Tongo. Aux Hawaii, SHERMAN *et al.* ont présenté un schéma d'explication de ces concrétions. Elles résulteraient d'une induration par dessiccation et cristallisation progressive et irréversible d'hydroxydes mixtes (aluminium, fer et titane). On aurait d'abord la formation de gels mixtes, d'hydroxydes amorphes, de produits subcristallins et enfin des oxydes et hydroxydes cristallins. Cette évolution se ferait sous l'influence d'une pluviométrie très élevée (trois à neuf mètres), ce qui assurerait le départ à peu près complet des bases et de la silice, alternant avec une saison sèche très prononcée.

Sans mettre en question la plausibilité de cette explication on peut se poser deux questions :

(a) Pourquoi l'aluminium forme-t-il des indurations discontinues et non des niveaux indurés continus ?

(b) Pourquoi des sols soumis à des conditions climatiques aussi brutales, avec alternance de longues saisons pluvieuses et sèches, ne renferment-ils que des produits amorphes en abondance sans induration ?

SEGALEN et TERCINIER, 1951.

Des sols où les accumulations alumineuses prennent la forme de boules de plusieurs tonnes sont connues dans le nord de Madagascar ; ils forment transition avec les sols suivants.

9.2.3. Les sols à cuirasses

Dans de nombreux cas, la concentration en alumine est telle que les accumulations concernent tout un horizon du sol et s'étendent sur des superficies considérables. On passe alors à de véritables cuirasses, épaisses de plusieurs mètres, voire dizaines de mètres, qui constituent un élément remarquable des paysages en zone intertropicale. Il s'est accumulé dans ces cuirasses des quantités d'alumine telles que leur recherche, leur étude et éventuellement leur mise en exploitation, constituent un des objectifs majeurs des services des mines de plusieurs pays de la zone intertropicale.

Les masses alumineuses reposent sur les produits d'altération de roches cristallines acides (syénites néphéliniques), neutres (diorites), basiques (basaltes et dolérites) ou bien de roches sédimentaires (grès argileux). Les coupes observées grâce aux puits forés en vue de travaux miniers, montrent qu'il s'agit de véritables profils pédologiques. On pourrait indiquer de nombreux exemples, mais celui du plateau de l'Adamaoua dans la partie centrale du Cameroun, grâce aux travaux de forage entrepris par le B.R.G.M., apparaît très représentatif.

MARTIN et SEGALEN, 1966.

Puits n° 5 sur le plateau Brigitte, ensemble du Ngaoundal, 1 352 m d'altitude.

Profondeur (m)	Aspect morphologique	Constituants alumineux
0 - 0,2	Sol noir à brun	Gibbsite
0,2 - 0,6	Blocs bruns à jaunes séparés par de l'argile rouge.	
0,6 - 4,3	Cuirasse compacte, brun-rouge à jaunâtre par places, cristaux de gibbsite visibles.	
4,3 - 21,7	Cuirasse bauxitique, brun-rouge avec cristaux de gibbsite visibles, de plus en plus poreux vers le bas, entre 15,6 et 17 m quelques filonnets à éclat métallique, quelques masses jaunes pulvérulentes.	Gibbsite
21,7 - 27,6	Meuble, rougeâtre, pisolites de 0,1 à 0,6 cm, argileux, happant à la langue, géodes blanches, opaques, quelques concrétions sans forme précise, vers le bas, les pisolites deviennent de plus en plus nombreux et plus gros. La roche altérée apparaît avec un faciès tigré.	Peu de gibbsite
27,6 - 30,5	Roche brune à brun-rouge, peu dense, peu de pisolites.	Kaolinite
30,5 - 34,3 à 33,3	Argile violette, basalte altéré. Nappe phréatique.	

La roche-mère affleurant sur les pentes est un basalte doléritique.

Des profils de ce genre observés sur le plateau du Ngaoundal, sont également observables sur celui de Minim-Martap à quelque distance.

Les premières analyses ont montré que la masse bauxitique est constituée, à côté d'hydroxydes de fer, essentiellement de gibbsite, tandis qu'à la base du profil la kaolinite est dominante tout spécialement dans l'argile violette qui surmonte le basalte. Une étude détaillée est en cours par NICOLAS et BELINGA sur le plateau de Minim-Martap. Sans préjuger des éléments nouveaux qu'elle pourra apporter, elle confirme que comme aux Hawaï la séquence :

basalte → kaolinite → gibbsite

est la plus probable. Elle est à rapprocher de la suivante qui a été proposée par FERGUSON en Australie :

basalte → montmorillonite → kaolinite.

Le paysage dans lequel s'observe cette cuirasse mérite qu'on s'y arrête. Tout d'abord, elle occupe une surface horizontale dont l'altitude est de 1 320 m. Elle ne constitue pas une masse d'un seul tenant mais une multitude de petits plateaux en lanières, séparés par des vallées très encaissées (de 100 à 150 m) qui assurent un excellent drainage. Ces plateaux sont limités par des versants d'allure générale concave, jonchés de blocs de cuirasse de taille variable. Des observations faites à une certaine distance du pied des escarpements montrent que des blocs alumineux blancs ont été repris dans un cuirassement ferrugineux plus récent. On peut considérer que les plateaux actuels sont des résidus d'un ensemble plus vaste actuellement en cours de démantèlement par l'érosion qui morcèle les plateaux par les bords. Ce que l'on observe aujourd'hui ne constitue que des témoins qui ont vu leur taille se réduire par recul graduel des versants.

Les plateaux bauxitiques dominent une partie du plateau de l'Adamaoua dont l'altitude est située entre 1 000 et 1 100 m et dont la surface est à peu près plane, bien qu'attaquée de toutes parts à son tour par des cours d'eau. Par comparaison avec les pays voisins, on peut estimer que les plateaux sur lesquels reposent dolérites et bauxites appartiennent à la surface d'aplanissement gondwanienne (jurassique), tandis que le reste du plateau de l'Adamaoua appartient à l'aplanissement post-gondwanien (crétacé).

Les plateaux à cuirasse alumineuse sont connus en divers points d'Afrique, en Inde, en Australie, en Guyane. Ils présentent des situations topographiques analogues, c'est-à-dire qu'ils constituent des zones planes d'étendue limitée et s'achèvent généralement par des pentes fortes d'allure concave. On ne peut passer ici en revue tous les plateaux bauxitiques de la zone intertropicale. Il a paru intéressant d'examiner ceux d'Afrique occidentale et centrale pour lesquels on commence maintenant à posséder des renseignements précis. Tout d'abord, il convient de les situer dans le cadre géomorphologique dont les grandes lignes ont été tracées par KING. Il est remarquable de signaler ici que les études locales entreprises dans différents pays aboutissent à une singulière similitude de vues avec cet auteur quant à l'identité des principales surfaces d'aplanissement. La plus ancienne connue dans cette région du monde est la surface « gondwanienne » qui s'est développée au cours du Jurassique et qui correspond à un aplanissement très poussé. La phase suivante, consécutive,

TAKAHASHI *et al.*, 1960.
NICOLAS et BELINGA, 1969.
BELINGA, 1972.

FERGUSON, 1954.

BELINGA, 1972.

SEGALIN, 1967a.

KING, 1962.

d'après KING, à la rupture du continent de Gondwana est l'aplanissement « post-gondwanien » qui s'est développé pendant le Crétacé. Le troisième aplanissement est dit « Africain » ; il intéresse des superficies immenses en Afrique occidentale et centrale. Il s'est effectué au cours de l'Eocène... Le quatrième aplanissement est moins important et se situe à la fin du Tertiaire. Au cours du Quaternaire, le niveau de base a beaucoup varié en raison des changements du niveau marin répercutant les grandes phases de glaciation dans les deux hémisphères ; aussi les cycles d'érosion sont-ils plus courts et se sont-ils traduits par des aplanissements moins étendus et en marche d'escalier près des côtes ou à proximité de grands fleuves. Le cuirassement alumineux ou ferrugineux a fossilisé les témoins de certains aplanissements et a fait qu'ils se sont maintenus jusqu'à ce jour. Bien entendu, il est impossible de dire que ces cuirassements sont contemporains des aplanissements, mais il est très probable que ces cuirasses, où se sont fixés souvent plusieurs dizaines de mètres d'hydroxydes d'aluminium ont profité de situations topographiques et climatiques favorables à des hydrolyses poussées qui se sont prolongées pendant des millions d'années.

MICHEL, 1969.

Dans le Fouta-Djalon, en Guinée (1), ainsi que dans des régions avoisinantes du Mali et du Sénégal, les récents travaux de P. MICHEL ont amené à distinguer trois surfaces fossilisées par des cuirasses. La surface de Labé a une altitude moyenne de 1 150 à 1 200 m. Elle est soulevée localement à 1 400-1 500 m par des mouvements épirogéniques, et est attribuée au Jurassique moyen. La surface de Dongol Sigon à 850-1 000 m remonte au Crétacé moyen. Celle de Fantofa 550-600 m remonte à l'Eocène inférieur. Ces trois niveaux sont occupés par des cuirasses ferrugineuses ou alumineuses où la concentration en alumine est attribuée à de meilleures conditions de drainage.

GRANDIN et DELVIGNE, 1969.
GRANDIN, 1968.

SOULE DE LAFONT, 1956.

En Côte d'Ivoire, des cuirasses bauxitiques sont connues dans le Sud vers Toumodi où l'Orombo-Boka constitue un plateau dont l'altitude est proche de 500 m. D'autres plateaux sont connus dans le Nord-Est vers Bondoukou. Divers pointements bauxitiques ont été repérés dans la zone forestière du Bassin de la Bia. L'âge des cuirasses de l'Orombo-Boka est attribué à la fin du Crétacé, début de l'Eocène. On ne connaît pas de surface d'altitude plus élevée (si ce n'est dans le massif de Man, près de la frontière de la Guinée) : il s'agit d'un reste de la surface africaine.

HILTON, 1963.
BOULANGÉ et GRANDIN, 1970.

Au Ghana voisin, on connaît plusieurs niveaux d'aplanissement. Deux d'entre eux, l'un vers 750-800 m à Kibi et Ejanuma entre Accra et Kumasi, l'autre à Awaso à 500 m sont couronnés par des cuirasses bauxitiques exploitées.

BOULET, 1969.
LEPRUN, 1969.

En Haute-Volta, divers pointements bauxitiques ont été observés dans l'Est et le Centre du pays, les uns près des localités de Kaya et Aribinda à 500-516 m, les autres près de Dandé à 674 m et à une altitude inférieure. Ces cuirasses sont estimées appartenir aux 2^e et 3^e surfaces définies par P. MICHEL en Guinée-Sénégal.

PUGH et KING, 1962.
KING, 1962.

En Nigéria, des surfaces d'aplanissement, analogues à celles qui ont été indiquées précédemment ont été reconnues par KING et par PUGH. Trois surfaces principales dont celles de Gondwana autour de Jos, et les africaines I et II correspondant aux surfaces début et fin Tertiaire ont été décrites ; mais il ne semble pas que des cuirasses alumineuses aient été observées.

Le Cameroun se prête bien, à l'exception de la zone sud-ouest incomplètement cartographiée et couverte de forêt dense, aux observations géomorpho-

(1) Précédemment étudié par DE CHETELAT, 1938 ; SABOT, 1952 ; MAIGNIEN, 1958 ; GERASIMOV, 1964, etc.

SEGALEN, 1967a.

WACRENIER, 1961.

PIAS, 1968a.

CAHEN et LEPERSONNE, 1948.

MARQUES, 1963.

CASTANHEIRA DINIZ et DE BARROS AGULAR, 1966.

SEGALEN et TERCINIER, 1951.

FOX, 1923.

ROY CHOWDHURY, 1958.

ROY CHOWDHURY, VENKATESH et

BANERJEE, 1969.

VAN HEMMELEN, 1941.

HAYS, 1964.

SATYANARAYANA et THOMAS, 1962.

logiques. Quatre surfaces d'aplanissement ont été répertoriées. La plus élevée, située à 1 300-1 400 m dans l'Adamaoua (Cameroun Central), porte des cuirasses bauxitiques pour lesquelles un profil caractéristique a été présenté. Des masses alumineuses provenant sans doute du remaniement de cuirasses antérieures ont été reconnues dans la région de Foumban et de Dschang où elles peuvent être là encore rattachées à la surface gondwanienne, mais d'un âge sans doute postérieur. Sur aucune des surfaces inférieures, il n'a été reconnu de cuirasses bauxitiques.

Au Tchad, des cuirasses bauxitiques sont connues sur des plateaux nommés « Koro » dont l'altitude est voisine de 510 m. En République Centrafricaine, l'étagement des surfaces est le prolongement de celui observé au Cameroun, mais des cuirasses alumineuses de quelque importance n'ont pas été signalées. Au Zaïre, en Angola, les surfaces d'aplanissement ont été étudiées depuis fort longtemps ; mais leur relation avec les cuirasses bauxitiques n'est pas encore suffisamment établie.

Il existe des cuirasses bauxitiques, non seulement dans le reste de l'Afrique intertropicale, mais encore à Madagascar en Inde, en Australie, au Brésil, Indonésie, etc. Les cuirasses sont toujours en relation étroite avec des niveaux d'aplanissement anciens, qu'elles ont fossilisé et conservé jusqu'à nos jours. Elles sont le résultat d'une altération où l'hydrolyse a été le processus dominant, et a pu s'exercer pendant un temps considérable.

Il faut signaler que, dans diverses régions en dehors de la zone intertropicale (centre des USA, en Irlande, Sibérie Centrale) des zones avec des profils analogues à celui présenté précédemment ont été reconnues. Il y a lieu de penser que ce sont des zones témoins d'une extension antérieure, très loin des régions chaudes et humides actuellement connues, d'un climat tropical ou équatorial.

L'examen de toutes ces accumulations d'hydroxydes d'aluminium montre qu'indiscutablement, leur origine est pédologique. Une roche-mère de nature variée (volcanique, métamorphique ou sédimentaire) s'altère sur une grande épaisseur, en minéraux argileux et/ou en hydroxydes. Les roches basiques s'altèrent certainement plus vite, ayant moins de silice à perdre, mais les autres parviennent également au stade des hydroxydes si le drainage est toujours bien assuré et si le temps est suffisamment long. Les accumulations les plus fortes se produisent sur les surfaces d'aplanissement dont l'âge est très ancien (à partir du Jurassique en Afrique occidentale et centrale). Dans la majorité des cas, le matériau alumineux dérive de matériaux analogues à ceux qui sont situés au-dessous de lui. Les traces de remaniement sont modestes. Mais, en zone intertropicale, ainsi qu'en zone tempérée, il existe des accumulations alumineuses liées à des roches cristallines où le remaniement est tel qu'on peut parler de filiation indirecte.

9.2.4. Les formations dérivées

Plusieurs exemples précis permettent de penser que les matériaux bauxitiques et la roche sous-jacente sont apparentés mais séparés par une discontinuité indiquant un remaniement. Plusieurs gisements de ce type sont connus, en particulier ceux des Guyanes et ceux de l'Arkansas.

Les bauxites de Guyane ont été étudiées en détail par de nombreux auteurs et leurs travaux amènent à y distinguer au moins deux niveaux très différents. Le premier est situé à l'intérieur des terres et correspond aux Monts

BAKKER, KIEL et MULLER, 1953.

VAN KERSEN, 1956.

BLEAKLEY, 1964.

HARDEN et BATESON, 1963.
 ANONYME, 1955.
 HOSE, 1959, 1961.

BLEAKLEY, 1964.
 MOSES et MITCHELL, 1963.

DE WEISSE, 1963.

MEAD, 1915.
 HARDER, 1949.
 GORDON, TRACEY et ELLIS, 1958.
 GORDON et TRACEY, 1952.

Parakaina à 750-850 m. Les matériaux contiennent, outre la gibbsite, de la kaolinite et des minéraux titanifères et ferrugineux. A basse altitude, dans une zone arquée en bordure de la mer et parallèle à la côte, on observe plusieurs niveaux de bauxite alternant avec des sables et des argiles. Les formations bauxitiques contiennent des coquilles marines, dont des foraminifères ; elles sont recouvertes par des sables récents. Les formations bauxitiques côtières résultent de l'érosion des formations d'altitude élevée, suivie du dépôt des produits bauxitiques dans des dépressions côtières plus ou moins marécageuses. L'examen des divers gisements indique qu'il y a deux possibilités dans les coupes qui présentent toutes la succession de haut en bas : bauxite-argile kaolinique-roche saine. Dans la première, la discontinuité traduisant le remaniement est située entre la bauxite et l'argile ; dans la seconde, elle est située entre l'argile kaolinique et la roche.

En Inde, dans la presqu'île de Kutch, des bauxites dérivées de basalte sont recouvertes de sédiments datés du Crétacé.

En Arkansas, MEAD étudie les bauxites dérivées de l'altération de syénites néphéliniques. Les observations de terrain indiquent que les produits d'altération ont été remaniés et qu'il n'y a pas de filiation verticale directe entre la bauxite et la roche située au-dessous. De plus, des dépôts datés de la fin du Tertiaire reposent sur la bauxite.

Toutes les formations alumineuses que l'on vient de passer en revue ont un certain nombre de caractéristiques que l'on peut résumer comme suit :

1. Elles font partie d'un profil pédologique ou dérivent du remaniement de celui-ci.
2. Elles proviennent de l'altération de n'importe quelle roche-mère (éruptive, plutonique, métamorphique ou sédimentaire), contenant de l'alumine.
3. Elles sont proches de la surface (aériennes ou subaériennes) et sont en relation avec la topographie, généralement horizontale.
4. Elles sont très anciennes et résultent des conditions climatiques d'un passé très lointain.
5. Certaines ont été remaniées à courte ou moyenne distance et ont été recouvertes de sédiments plus récents.
6. Leur constituant alumineux essentiel est la gibbsite ; la boehmite est rare. Les autres constituants sont la kaolinite, la goethite, l'hématite et l'anatase.

9.3. LES FORMATIONS ALUMINEUSES ASSOCIÉES AU CALCAIRE

BERTHIER, 1821.

Ce sont ces formations alumineuses, qui les premières, ont reçu le nom de « bauxites » d'après le village des Baux de Provence où elles furent découvertes. En principe, les problèmes relatifs à ces matériaux devraient se poser dans les mêmes termes que les précédents. En fait, il existe deux différences importantes avec les bauxites précédentes :

1. La bauxite est comprise entre un mur et un toit et a subi une histoire géologique parfois compliquée qui n'a pas manqué de réagir sur la composition minéralogique.

2. Les relations entre la bauxite et le calcaire paraissent moins évidentes que dans le cas précédent ; elles sont très discutées et plusieurs types d'explications ont été proposés pour en rendre compte.

Ces sujets ont été abondamment traités dans la littérature et ont donné lieu à des mémoires ou ouvrages justement réputés, ainsi qu'à des articles spécialisés en nombre tel qu'il est impossible de se référer à tous. Des synthèses récentes comme celles de ROUTHIER, de NICOLAS, des compte-rendus de conférences tenues à Alger, à Moscou, à Zagreb, à Budapest, etc., ont apporté des contributions importantes à la connaissance des bauxites. Si les analogies entre les bauxites et certains sols tropicaux sont grandes, il existe quelques différences importantes, car elles ont subi après la mise en place, une toute autre histoire que celle des sols.

9.3.1. Aspect morphologique

En première approximation, la bauxite se présente comme un sédiment. Elle est comprise entre un mur toujours calcaire et un toit qui, lui, est variable : lignite, grès, calcaire, etc. Si l'on regarde les choses de près, on constate que le contact mur-bauxite est toujours irrégulier et se présente comme une ligne au contour compliqué analogue à celle que l'on voit, à l'heure actuelle, sur les reliefs karstiques, d'où le nom souvent donné de « bauxite de karst ». Le passage de la bauxite au toit se fait au contraire très graduellement.

Entre le mur et le toit, la bauxite a une épaisseur de quelques mètres, rarement plus de dix. Sa couleur est rouge, rose ou blanche. La couleur s'éclaircit près du toit, lorsque celui-ci est organique. On observe des accumulations oolithiques ou pisolithiques tranchant sur un fond relativement homogène. Les figures de sédimentation ne sont pas toujours visibles, mais le sont parfois.

Quelle que soit la façon dont s'est faite la mise en place, entre le mur et le toit, la bauxite a subi le contre-coup de l'histoire des sédiments au sein desquels elle se trouve. Elle participe, suivant l'endroit, aux plissements calédoniens, hercyniens, alpins. Un temps très long s'écoule entre la mise en place et l'époque actuelle. La pression, la température, des circulations d'eau plus ou moins chargées, peuvent intervenir. Des produits issus du toit, comme la matière organique, la silice, peuvent réagir sur les constituants. On a vu précédemment que les constituants des bauxites aériennes étaient surtout la gibbsite et à un bien moindre degré la boehmite. Dans un grand nombre de bauxites de France ou d'Europe centrale, la boehmite est le constituant dominant, tandis qu'en Turquie, aux USA, certaines régions d'URSS, le diaspoire est essentiel. La nature du constituant intervient dans le procédé industriel de traitement en vue d'extraire l'alumine. En URSS, tous les types de bauxite sont représentés. Une relation entre le constituant et l'intensité des actions métamorphiques a été tentée par TERENCEVA. Les stades les plus faibles correspondent à la gibbsite, tandis que le métamorphisme profond correspond au diaspoire et au corindon. En même temps que le diaspoire apparaissent souvent la leptochlorite, la chloritoïde et enfin la sillimanite. Mais, si cette règle est généralement respectée, elle souffre quelques exceptions. Quoiqu'il en soit, on peut dire que la succession envisagée est conforme au diagramme de ERWIN et OSBORN.

Toutes les bauxites contiennent des produits ferrugineux qui colorent le matériau en rouge ou rose. L'hématite apparaît plus fréquente que la goéthite. La magnétite existe dans les produits ayant subi l'influence du métamorphisme.

J. DE LAPPARENT, 1930.

DE WEISSE, 1947-1950.

BARDOSSY, 1962, 1969.

ROUTHIER, 1963.

NICOLAS, 1964 à 1971.

BUCHINSKY et KIRPAL, 1970.

DE LAPPARENT, 1927, 1930.

NICOLAS, HIERONYMUS et KOTSCHOUBEY, 1969.

TERENCEVA, 1958.

ERWIN et OSBORN, 1951.

Les produits titanés sont également fréquents et relativement abondants ; anatase, rutile, ilménite sont le plus souvent observés.

BENESLAVSKY, 1958, 1962.

Une caractéristique importante est la présence de produits soufrés ainsi que celle de produits réduits. Les teneurs en soufre dans les bauxites rouges sont de 0,4-0,5 % ; dans les bauxites grises, elles vont de 1,5 à 20 %. Les constituants principaux sont la pyrite ou la marcassite, l'alunite, la mélantérite, le gypse, l'epsomite. On peut observer des produits cuivrés tels que la chalcopryrite, la chalcosine, la bornite. Ces constituants soufrés et cuivrés sont connus en Europe occidentale et centrale ainsi qu'en URSS. Enfin, il faut signaler des quartz, feldspaths, micas, absents du mur et parfois du toit.

DE WEISSE, 1963.

Il ne semble pas qu'il y ait un âge déterminé favorable à la formation des bauxites associées au calcaire. En France, il s'agit du Crétacé moyen, en Hongrie du Jurassique ; aux USA, les bauxites diasporiques datent du Carbonifère, celles de Turquie du Permien ; celles de Yougoslavie et Grèce de l'Eocène. En URSS, on connaît des bauxites depuis le Cambrien jusqu'à l'Eocène. Le Crétacé apparaît, toutefois, comme une époque où les bauxites sont bien représentées.

En ce qui concerne la répartition, il est difficile de tirer des lois à partir des gisements connus. C'est dans les zones actuellement tempérées et froides que se trouve la plus grande partie des bauxites associées au calcaire (fig. 33). Mais c'est surtout là aussi que se trouve le calcaire.

9.3.2. Genèse

De très nombreuses théories ont été proposées depuis que l'on connaît et étudie les bauxites. Elles ont eu des succès variables, liés très souvent à la renommée scientifique de celui qui les proposait.

a. Hypothèses hydrothermales. (1) Ce sont les plus anciennes. Elles ont été présentées en France dans la deuxième moitié du XIX^e siècle ; elles trouvaient des défenseurs en URSS, il y a quarante ans. Les minéraux primaires alumineux, tels que les feldspaths, étaient décomposés par les eaux chaudes issues des profondeurs. Ce mode d'explication n'est plus retenu à l'heure actuelle.

b. Hypothèses autochtonistes ou de l'éluviation. (2) Elles considèrent que la bauxite est analogue à un sol dérivant du mur et recouvert ultérieurement par le toit. Cette idée a été défendue au début du siècle par quelques géologues et surtout reprise dans un important mémoire par DE LAPPARENT en 1924. La théorie de la formation éluviale a été adoptée en France par de nombreux géologues. Elle implique que les produits alumineux se sont formés par dissolution du calcaire, là où on les observe à présent.

c. Hypothèses allochtonistes. (3) Elles sont très variées.

1. Les matériaux qui ont donné naissance aux bauxites proviennent d'ailleurs et ont subi un transport par les eaux ou le vent qui les ont amenés sur le calcaire où s'est effectuée la transformation en bauxite.

(1) DAUBRÉE, 1869 ; FABRE, 1870 ; COQUAND, 1871 ; COLLOT, 1880 ; GOLOVATCHEV, 1931 (cité par ORLOVA, 1958) ; HAYES (cité par MEAD, 1915).

(2) DOLFUS, 1904 ; RAGUIN, 1934 ; GIGNOUX, 1943 ; H. & G. TERMIER, 1952.

(3) BONTE, 1965 ; VALETON, 1966 ; ROCH, 1959 ; ZANS, 1959 ; DIEULAFAIT, 1881.

2. Les matériaux alumineux sont arrivés tout faits sur le calcaire où ils ont été piégés.

Mais, ici encore, plusieurs possibilités ont été envisagées, suivant que l'aluminium a été véhiculé sous forme dissoute ou pseudo-soluble ou sous forme solide.

ARKHANGELSKY, 1937.
BUCHINSKY, 1958*b*.

2.1. L'aluminium se déplace sous une forme ionique, par suite de l'attaque de matériaux divers par l'acide sulfurique provenant de l'oxydation de pyrites. Cette théorie a eu un certain succès en URSS.

CAILLÈRE et POBEGUIN, 1965.

2.2. L'aluminium se déplace sous forme ionique ou complexée par des substances organiques en solution vraie. L'arrivée de ces solutions sur un substrat calcaire provoque la précipitation.

BARDOSSY, 1962.

2.3. L'aluminium se déplace sous forme de suspension colloïdales piégées par les calcaires.

ERHART, 1956.
NICOLAS, 1964-1969.

2.4. L'alumine provient du démantèlement de profils latéritiques. Ces sols sont formés sur des roches non calcaires, éruptives ou volcaniques. Ils sont détruits au cours d'une période d'érosion et leurs matériaux sont transportés par les eaux et déposés sur le calcaire. Pour expliquer la concentration en alumine et l'élimination de certains minéraux comme le quartz, un certain « affinage » est nécessaire.

Les explications proposées sont donc très variées ; on peut encore concevoir que l'alumine s'est individualisée dans un sol et a subi un transport sous forme de suspension colloïdale ou sous forme ionique ou complexée.

Un certain nombre de ces hypothèses sont examinées.

9.3.2.1. *Genèse par éluviation*

DE LAPPARENT, 1930*a*.

La genèse des bauxites par éluviation a été présentée au début du siècle par DOLFUSS et LAUR mais a été généralisée de manière magistrale par DE LAPPARENT en 1930. Cette théorie a été développée au cours des années ultérieures et adoptées largement par les géologues français. Elle a été appliquée à la genèse des bauxites de Provence et des Pyrénées.

GIGNOUX, 1943.

L'accumulation des produits alumineux résulterait de la décalcarification des sédiments calcaires accompagnée de l'altération des matériaux insolubles qui y sont contenus. Il se forme, au début, un gel alumino-ferrique hydraté, qui, par déshydratation, cristallisation, tassement, permet la formation du produit actuel. La perte de silice de la masse amorphe initiale serait attribuable à la circulation d'eaux alcalines (l'alcalinité serait à mettre en relation avec le calcaire). La présence d'un toit organique (lignites) explique le blanchiment de la partie supérieure des bauxites. Au cours du Crétacé moyen, des sédiments calcaires affleurent entre le Massif Central et les massifs des Maures et de l'Estérel, constituant l'isthme durancien. Le climat de type tropical permet la dissolution du calcaire et l'altération du résidu en bauxite. Au Crétacé supérieur, une transgression venue du Sud recouvre peu à peu les calcaires qui, dans diverses poches, conserveront les produits alumineux formés.

DE WEISSE, 1947, 1950.
HOSE, 1959.

Cette relation entre les bauxites et le calcaire sous-jacent a paru déterminante à beaucoup d'auteurs qui adoptèrent, dans leur ensemble, les vues de DE LAPPARENT. C'est ainsi que dans des ouvrages ou articles importants, DE WEISS puis HOSE, examinant de grands ensembles de gisements de bauxites estiment que le calcaire est le point de départ des matériaux alumineux. Aux

BUTTERLIN, 1958, 1961.
 HILL, 1955.
 AHMAD, JONES, BEAVERS, 1966.
 SINCLAIR, 1967.
 HARTMANN, 1955.
 DUBOUL-RAZAVET et PERINET, 1961.

DE LAPPARENT, 1930.
 GÉDÉON, 1951.
 BARDOSSY, 1962.

SCHOELLER, 1961.

GOLDICH et BERGQUIST, 1946, 1947.

BURNS, 1961.

Antilles, plusieurs géologues adoptent cette façon de voir : BUTTERLIN à Haïti, HILL puis AHMAD, JONES et BEAVERS, SINCLAIR à la Jamaïque estiment que la théorie résiduelle apparaît la meilleure. HARTMANN, en particulier, trouve dans la bauxite et dans le calcaire, les mêmes minéraux lourds (zircon, magnétite, leucoxène, ilménite...). De même, la comparaison des éléments-traces est également en faveur d'une filiation calcaire-bauxite.

Cependant, des objections très importantes ont été faites à cette théorie. Elles sont de nature variée, et concernent soit la physico-chimie, soit la minéralogie, soit la stratigraphie.

La nécessité d'un pH alcalin a été souvent invoquée pour expliquer la dissolution de la silice. Ces pH élevés seraient de nature à provoquer la dissolution de l'alumine aussi bien que de la silice. On sait actuellement que les eaux circulant au contact des calcaires n'ont pas de pH très élevés et qu'elles suffisent à assurer la dissolution de la silice qui peut d'ailleurs s'effectuer à un pH acide. Par conséquent la nécessité du pH alcalin peut être abandonnée.

Pour plusieurs observateurs, il y a incompatibilité entre la nature et les teneurs en impuretés des roches calcaires et des bauxites qui les surmontent. Dans bien des cas, en effet, les bauxites renferment des teneurs élevées qui n'existent pas dans les calcaires purs sous-jacents. Il faut donc que la bauxite soit étrangère au calcaire et ait été déposée sur celui-ci, d'une manière ou d'une autre. De plus, lorsqu'on veut faire le calcul de l'épaisseur de calcaire qu'il faut dissoudre pour aboutir à l'épaisseur des bauxites actuelles, on atteint des chiffres très élevés. GOLDICH et BERGQUIST dès 1947 arrivaient à la conclusion que, en raison de la très grande pureté des calcaires en Haïti et République Dominicaine, la bauxite ne pouvait en dériver. BURNS a mesuré en 1961 les teneurs en éléments majeurs et mineurs des calcaires. Il a trouvé, en traitant les calcaires par l'acide acétique :

Al_2O_3 0,001 à 0,02 % ; Fe_2O_3 0,001 à 0,03 % ; TiO_2 0,001 %.

Le rapport entre les teneurs de ces éléments dans les bauxites et dans les roches varie de 1 900 à 11 000. Il aurait fallu dans ces conditions, dissoudre plus de trois cents mètres de calcaire, ce qui apparaît difficile à réaliser.

Cependant, dans ce domaine, le facteur temps est important et porte sur des étages géologiques entiers ; bien entendu, il est très difficile d'estimer la quantité de pluie qui était effectivement disponible pour la décalcarification et l'hydrolyse. En outre, il n'est pas toujours logique de comparer la bauxite au calcaire sous-jacent. La formation calcaire disparue par dissolution peut ne pas être identique à celle qu'on observe. Des hétérogénéités diverses ont pu marquer les couches que nous ne voyons pas. De plus, les bauxites peuvent provenir d'une zone beaucoup plus vaste que celle observée, et, résulter des accumulations de matériaux résiduels formés dans une très vaste zone, formant un véritable entonnoir. Cela fait que les analyses comparatives des teneurs en alumine devraient porter sur un échantillonnage très important et sur une région très étendue.

Par ailleurs, la présence de « terra rossa » (1) sur les calcaires a été souvent considérée comme une objection à la formation des bauxites par éluviation.

(1) La « terra rossa » est le plus souvent observée sous climat méditerranéen. Le calcaire est dissout, le fer est individualisé mais les minéraux argileux sont peu atteints par l'hydrolyse. Le temps nécessaire pour altérer les minéraux argileux est fort long et a pu ne pas être suffisant pour aboutir à la bauxite. Sous les tropiques, une « terra rossa » peut n'être qu'un produit relativement jeune. (Il est utile de signaler ici que le terme de « terra rossa » est souvent utilisé avec des sens différents).

NICOLAS et ROBERT, 1971.
ZANS, 1959.
BUCHINSKY, 1958.
MARIC, 1969.

J. DE LAPPARENT plaçait la terra rossa entre une argile de décalcarification et la bauxite. Ce serait une étape intermédiaire qui aurait subi une rubéfaction prononcée mais dans laquelle les minéraux argileux n'ont été que très faiblement modifiés. Il y aurait donc une certaine analogie entre un sol sur calcaire actuel, dans lequel le passage du sol au calcaire est à la fois brutal et irrégulier, et le passage du mur à la bauxite ou à la terra rossa. La composition minéralogique de ce matériau est toujours différente de celle de la bauxite, en particulier lorsqu'on examine les minéraux argileux. BUCHINSKY et ZANS estiment que ce fait est suffisant pour ne pas envisager de parenté entre ces deux matériaux. Par contre, les relations entre calcaire et « terra rossa » sont très étroites et si on dissout les calcaires, on trouve des résidus très proches des « terra-rossa ».

9.3.2.2. *Genèse par allochtonie*

Toutes ces objections ont paru suffisantes pour que d'autres modes d'explication fussent envisagés.

DENIZOT, 1961 *a* et *b*.

(*a*) La bauxite dérive d'un matériau mis en place sur le calcaire, avant son altération. Une difficulté particulièrement importante est due à la différence de composition minéralogique de la bauxite et du calcaire du mur. DENIZOT pense que dans le Midi de la France, les bauxites ne dérivent pas des calcaires mais des marnes bédouliennes situées juste au-dessus. C'est dans ces marnes que l'on trouve le rutile et le sphène d'où proviendrait le titane de la bauxite. L'origine lointaine de ces minéraux serait à rechercher dans les roches cristallines du Massif Central. Une explication du même type a été présentée par COMBES pour l'Ariège et le nord de l'Espagne.

COMBES, 1966, 1967.
GOLDICH et BERGQUIST, 1946, 1947.
ZANS, 1959.
ZANS *et al.*, 1960, 1961.

Aux Antilles, la différence entre les calcaires très purs et les bauxites est frappante. Aussi, ZANS propose pour ces matériaux la genèse suivante. A la fin du Miocène, les calcaires purs blancs étaient exondés et subissaient une évolution karstique. Ils furent recouverts par des cendres andésitiques provenant de volcans voisins alors en pleine activité. Dans ces cendres, on trouve en abondance les éléments qui manquent au calcaire et qui sont présents dans les bauxites (le titane en particulier). Une altération de type ferrallitique portant sur une longue période amène la formation de la bauxite. On aurait souhaité, pour étayer cette argumentation, que l'on puisse retrouver des résidus de marnes ou de cendres non altérés. Ceux-ci, du fait de la très forte altération nécessaire, n'ont pas été retrouvés.

BONTE, 1965, 1969.

(*b*) La bauxite dérive d'un matériau transporté mais qui a déjà subi une certaine évolution avant sa mise en place. C'est une hypothèse générale formulée par BONTE en particulier, qui voit d'abord la constitution d'un manteau d'altération superficiel formé à partir de matériaux les plus divers, puis son transport et son dépôt sur un substratum calcaire non karstifié. Par la suite, se produit une action réciproque de la couverture et de son substratum, la première favorisant la dissolution du mur, la seconde permettant un bon drainage de la masse et l'évolution des minéraux argileux. Un matériau quelconque peut donc évoluer peu à peu en donnant de l'alumine comme produit final.

NICOLAS, 1969.

Cette explication, qui est partagée par plusieurs géologues, implique qu'il y a dépôt d'un matériau bauxitisé (ou non) sur une surface non ou peu karstifiée à l'origine. Avec le temps, le matériau superficiel évolue tandis que le calcaire sous-jacent se karstifie. Le mode d'évolution du mur est identique si la bauxite a été mise en place toute faite dès l'origine.

VALETON, 1966.

Dans l'étude de gisements proches des Maures et de l'Estérel, Mme VALETON est amenée à penser que les bauxites dérivent de sols ferrallitiques formés sur ces massifs à partir de roches non calcaires. L'érosion hydrique détruit ces sols et en transporte les débris dans des cuvettes formées à la périphérie des massifs. Ensuite, les matériaux ainsi déposés évoluent en fonction des conditions du nouveau milieu.

ROCH, 1956, 1958.

Pour ROCH, l'agent de transport est non plus les eaux courantes mais le vent ; l'origine est à rechercher sur les roches cristallines du Massif Central. Des conditions tropicales humides permettant la formation de sols de type ferrallitique, sont suivies par une phase aride où la protection des sols par la végétation n'est plus assurée. L'érosion éolienne est alors possible et l'enlèvement de matériaux fins s'effectue. Les poussières sont piégées par les calcaires karstiques situés à quelque distance. Au Crétacé, l'isthme durancien recueille les poussières provenant du Massif Central proche. L'évolution du matériau, déjà fortement « préparé », s'effectue en bauxite postérieurement au dépôt.

Par conséquent, pour ces auteurs, un substrat généralement cristallin a déjà subi une évolution à une certaine distance des calcaires ; puis il a été érodé par les eaux ou le vent, et les matériaux déposés sur un substratum calcaire. Ultérieurement, une nouvelle évolution et une influence réciproque du matériau et de son substratum ont abouti à la bauxite. Mais si le transport du matériau alumineux est généralement bien admis, la forme sous laquelle il a été transporté varie beaucoup avec les auteurs.

(c) La bauxite dérive d'un matériau d'où l'aluminium a été extrait et déplacé sous forme ionique ou complexée.

Dans de nombreux gisements, les produits bauxitiques se présentent sous un aspect non cristallisé qui a motivé le terme de « colloforme ». Il a donc été considéré comme difficile d'envisager un transport sous une forme figurée même suivie d'une évolution ultérieure comme précédemment. L'aluminium doit donc voyager sous une forme complètement soluble, ionique ou complexée, ou bien sous une forme colloïdale très finement dispersée.

Théorie de la genèse des bauxites par l'acide sulfurique.

BUCHINSKY, 1958.

On sait combien il est difficile de mettre en évidence le mouvement de l'aluminium ; les ions n'existent qu'en milieu très acide ou très alcalin ; leur réactivité avec la silice est très grande. La mesure des teneurs en aluminium des eaux douces donne des valeurs comprises entre 0,0017 et 0,00027 %. Par contre, les eaux sulfatées au voisinage des mines donnent, pour des pH compris entre 0,9 et 3,6, des teneurs en aluminium de plusieurs centaines de ppm. Ce sont des observations de ce genre qui ont orienté beaucoup d'auteurs soviétiques et les ont incité à généraliser l'action de l'acide sulfurique dans la migration de l'aluminium. C'est surtout ARKHANGELSKY qui lui a donné son plus grand développement et a influencé longtemps les géologues soviétiques.

ARKHANGELSKY, 1937

Les pyrites, abondantes dans certains sédiments, s'oxydent en donnant de l'acide sulfurique. Celui-ci réagit avec les produits alumineux pour former du sulfate d'aluminium très soluble. Cela permet d'attribuer une grande mobilité à l'aluminium qui, après un trajet plus ou moins long arrive dans des zones basses telles que marais, lacs, golfes, sous forme de solutions moléculaires ou de suspensions colloïdales et s'y dépose. Cette théorie est adoptée par de nombreux géologues soviétiques pour expliquer la genèse des bauxites de l'Oural, du Kazakhstan, de la région de Moscou, etc. Dans chacun de ces cas, le voisinage de sédiments à pyrites peut être invoqué.

KARZHAVIA, 1958.

TIURIN, 1958.

TRUBINA, 1958a et b.

CAILLÈRE et POBEGUIN, 1965.
 CAILLÈRE, POBEGUIN et ROCH, 1968,
 1969.
 VOLKOV, 1958.
 CAILLÈRE, SARC-LAHODNY, 1966
 ERHART, 1969.

NICOLAS et DE KERSABIEC, 1970.

BARDOSSY, 1962.

D'autres auteurs, sans faire appel à l'acide sulfurique, considèrent qu'une forte acidité, telle que celle qui apparaît dans des zones marécageuses, est susceptible de provoquer le passage de l'aluminium sous forme ionique. A l'arrivée sur le mur calcaire, le pH des solutions remonte fortement et la précipitation des hydroxydes a lieu. A une forte acidité, peut s'ajouter la présence de produits organiques chélatants susceptibles de favoriser la migration de l'aluminium, à la manière de ce qui se passe dans les podzols.

Quoiqu'il en soit, il faut des conditions physico-chimiques assez particulières qui situent l'aluminium en dehors de la zone de précipitation (pH 4 à 10). Dans les eaux circulant normalement en surface, les teneurs en aluminium sont trop faibles pour expliquer les mouvements observés (moins de 1 ppm).

(d) Enfin, il a été envisagé également que l'aluminium, dans des composés d'ailleurs non déterminés, voyageait sous forme de suspensions colloïdales dont la coagulation était assurée par des calcaires, suivie par la précipitation.

Le transport de l'aluminium sous une forme soluble ou sous une forme de suspension colloïdale peut être mis en question, car l'abondance du soufre nécessaire à l'obtention de l'acide sulfurique ne peut être réalisée partout. Il n'y a pas non plus de preuve que l'aluminium ait été mis en mouvement, effectivement, sous l'influence de pH très acide ou de complexants naturels. Aussi la théorie du transport sous forme d'ion ou de suspension colloïdale après avoir été très largement suivie surtout en URSS, a été très discutée et une autre a été présentée, celle de l'allochtonie absolue ou « théorie latéritique ».

9.3.2.3. *Genèse par érosion de sols*

La genèse des bauxites par allochtonie absolue a été envisagée par de nombreux géologues ou pédologues. Le matériau alumineux se serait formé dans un site généralement éloigné de celui où on l'observe, et aurait fait partie d'un profil de sol ferrallitique. C'est l'érosion qui aurait provoqué l'ablation du produit alumineux, son transport par les eaux et son dépôt sur une surface calcaire qui a été recouverte ultérieurement par d'autres sédiments. Ce point de vue a été défendu par des pédologues comme ERHART, des géologues français comme NICOLAS, PERINET, des géologues russes comme BOGOLEPOV, KARZHAVIA, KASHTANOV, etc.

Dans un livre paru en 1956, ERHART place la formation des bauxites dans le cadre de sa théorie de la biorhexistasie. La bauxite se forme à partir de roches cristallines soumises à des conditions climatiques analogues à celles qui donnent actuellement naissance aux sols ferrallitiques. Elle s'accompagne de l'élimination dans les eaux courantes de la silice emportée à la mer. L'abondance du calcium, libéré par l'altération de minéraux primaires, favorise la formation de calcaires zoogènes à faible distance des rivages. Une rupture de l'équilibre biologique précédemment établi entraîne la destruction de la forêt protectrice des sols et l'érosion de ceux-ci ; cela détermine l'entraînement des matériaux alumineux qui iront se déposer sur le calcaire, après une purification du matériau (affinage). Pour la concentration de l'aluminium, ERHART propose deux modes différents. Le premier est purement mécanique et il se rallie à la déflation éolienne proposée par Ed. ROCH. Le second est chimique et concerne la podzolisation. Après concentration dans les latérites, les matériaux alumineux sont soumis à l'action de substances organiques chélatantes qui en assurent l'enlèvement et le transport.

BUCHINSKY, 1964.

ERHART, 1956.

ERHART, 1965.

NICOLAS, LECOLLE et HIERONYMUS,
1966.

NICOLAS et ses collaborateurs, étudient de nombreuses coupes dans les bauxites du Var et montrent que leur origine sédimentaire est indiscutable. On y observe la présence de brèche ou de poudingue, un aspect feuilleté des parties fines. Des couches sont entièrement kaolinitiques, d'autres sont bauxitiques ; elles seraient apportées successivement par des eaux courantes.

NICOLAS et ESTERLE, 1965.

Une succession typique présentée par NICOLAS est la suivante :

toit

- calcaire santorien,
- argile kaolinitique,
- poudingue bauxitique,
- argile bauxitique feuilletée avec éléments du mur et galets de bauxite,

mur

- calcaire jurassique dolomitique.

NICOLAS, 1968.
NEAU, 1967.

Diverses autres coupes présentées par NICOLAS, par NEAU donnent des successions analogues. Un argument important est la découverte de fossiles dans les bauxites, ce qui implique que les matériaux alumineux se sont déposés dans des bassins côtiers, et proviennent du continent voisin.

Ces bauxites sont interprétées comme provenant de sols ferrallitiques formés sur les reliefs voisins et détruits par l'érosion. Les produits bauxitiques ont dû subir des transports divers et, dans le Haut-Var, ce sont des argilites riches en kaolinite et contenant des éléments bauxitiques accompagnés de fragments de l'ancien toit que l'on observe.

Une question qu'on peut se poser concerne évidemment l'origine des matériaux alumineux, les sols ferrallitiques. S'agissant de sols formés au Crétacé, dans une région qui a depuis été affectée par l'orogénèse alpine, il n'y a rien d'étonnant à ce qu'ils aient disparu, au cours de la phase d'érosion qui a permis leur enlèvement et leur redistribution.

ERHART, 1956.

En ce qui concerne les bauxites de Provence, ERHART place les sols d'origine dans le massif central et dans les massifs cristallins des Alpes centrales. NICOLAS et LECOLLE, par contre, excluent les transports à longue distance et envisagent que la « latérite primaire » se forme sur les anticlinaux émergeant de golfes en doigts de gant dans lesquels se dépose la bauxite. Ils envisagent comme roches-mères possibles les séries argilo-détritiques du Trias et du Rhétien ainsi que des roches d'épanchement.

NICOLAS et LECOLLE, 1968.

En Roumanie, LUCCA, décrit des coupes où des paillettes de mica abondent dans le matériau bauxitique qui présente des faciès variés : gréseux, conglomératique, psammitique, etc. Ici encore l'origine allochtone paraît bien s'imposer.

LUCCA, 1966.

D'une manière générale, les auteurs soviétiques sont peu en faveur de ce qu'ils appellent la « théorie latéritique ». Cependant, dès 1958 divers auteurs décrivent des successions verticales qui ne sont autres que des profils de sols ferrallitiques, en diverses régions de l'U.R.S.S., dont la région au nord du lac Onega et surtout du Yenisseï et de l'Angara.

KARZHAVIA, 1958.
BOGOLEPOV, 1958.
TRUBINA, 1958a.
BUCHINSKY, 1964.
KASHTANOV, 1969.

KASHTANOV décrit le profil suivant de haut en bas :

- 5 m zone superficielle rougeâtre, kaolinite et gibbsite très dispersée avec hématite et goéthite ;
- 10 - 15 m zone à chlorite et montmorillonite ;
- 20 m zone d'altération à structure de la roche conservée ; amphibolite (hornblende, actinote et andésine-labrador).

Le développement de ce profil a eu lieu avant l'Eocène ; ultérieurement, l'érosion, succédant à des mouvements épirogéniques, provoque l'ablation du sol qui ne subsiste qu'en buttes isolées, et le dépôt des produits alumineux sur des calcaires karstiques.

TRUBINA, 1958.

Au nord du lac Onega, on note un profil assez analogue ; toutefois, la zone intermédiaire est à kaolinite puis mica-montmorillonite.

KASHTANOV, 1971.

Les observations de géologues soviétiques confirment que des étendues immenses, en Sibérie Centrale en particulier, étaient ferrallitisées (1) au début du Tertiaire et que la troncature des profils a permis le départ de produits alumineux et leur rassemblement sur des karsts voisins.

Par conséquent, si on peut regretter de ne pas trouver en Europe occidentale, en pleine chaîne alpine et dans bien d'autres régions du monde, de témoins de sols pouvant servir de point de départ aux bauxites, ces témoins semblent assez souvent représentés en Sibérie.

DE WEISSE, 1963.

Le voisinage obligatoire des massifs cristallins d'origine éruptive ou volcanique et de karst a troublé certains observateurs, qui ne voient pas pourquoi l'érosion des bauxites de latérite doit obligatoirement s'accompagner de sédimentation sur des karsts ; en effet, on ne trouve pas ou très rarement, de sédiments bauxitiques déposés sur d'autres matériaux que calcaires. Les exemples des Guyanes ou du Kutch paraissent isolés. Par ailleurs, les karsts paraissent très peu favorables à une circulation d'eau superficielle et on n'y trouve pas de traces des rivières susceptibles de véhiculer et de déposer des produits alumineux sur une surface aussi rugueuse. Le dépôt du matériau bauxitique a donc dû se produire avant la karstification.

ERHART, 1956-1967.

Un autre problème relatif à la genèse par allochtonie est celui de la composition minéralogique des bauxites. Les produits sont ferrugineux (goethite ou hématite), argileux (kaolinite) et contiennent des minéraux accessoires tels qu'ilménite ou anatase, etc., en dehors des hydroxydes d'aluminium. On peut noter l'absence assez générale de quartz, de micas, ainsi que la séparation assez nette, comme dans les coupes présentées par NICOLAS *et al.*, de la kaolinite et des hydroxydes d'aluminium. Les niveaux argileux sont tantôt au-dessus, tantôt au-dessous des niveaux alumineux. On trouve bien rarement des explications de ces faits. ERHART a bien parlé d'« affinage », mais ne semble pas avoir expliqué en quoi consistait ce processus. Or, l'examen de ce qui se passe dans la nature nous apprend que l'érosion des bauxites de latérite se fait par enlèvement de tranches verticales, accompagné au départ d'un certain mélange de constituants alumineux et non alumineux. On peut se demander comment s'effectue la séparation ultérieure.

Par conséquent, la genèse par allochtonie pose également un certain nombre de problèmes difficiles à résoudre.

9.4. RÉPARTITION GÉOGRAPHIQUE DES BAUXITES

BRACEWELL, 1962.

PATTERSON, 1967.

Différentes cartes de répartition des bauxites ont été publiées récemment par BRACEWELL puis par PATTERSON. Elles ne concernent que les gisements

(1) Ces profils peuvent être appelés ferrallitiques, mais au-dessous du niveau kaolinitique, on observe une zone d'altération épaisse et riche en minéraux 2/1 (chlorite, montmorillonite), ce qui est exceptionnel dans un sol ferrallitique de la zone intertropicale actuelle où la kaolinite est normalement le seul minéral représenté.

ou affleurements qui titrent suffisamment d'alumine pour justifier une mise en exploitation économique. Diverses accumulations de titre inférieur, qualifiées de « latérites alumineuses », et sans intérêt économique immédiat n'ont pas été représentées.

En s'inspirant de ces deux documents, ainsi que de données récentes de la littérature, on a essayé de représenter la répartition des grands gisements d'alumine connus à l'heure actuelle (fig. 33). En fonction des renseignements qu'on peut recueillir à leur sujet, ils ont été divisés en cinq groupes.

(1) Les bauxites associées aux surfaces d'aplanissements. Il s'agit de gisements se présentant sous forme de plateaux cuirassés dominant généralement le paysage environnant par un escarpement concave. La bauxite y est massive sur plusieurs mètres (ou dizaines de mètres), ou bien se présente sous forme de gros blocs discontinus. Le minéral dominant est la gibbsite avec souvent un peu de boehmite vers le sommet. Leur âge peut être très ancien.

(2) Les matériaux alumineux provenant de l'altération de roches diverses, souvent basiques, de faible étendue, mais dont il n'est pas sur qu'ils fassent partie d'un ensemble anciennement aplani. Il peut s'agir d'altérations datant de la fin du Tertiaire ou du Quaternaire. Le minéral alumineux dominant est la gibbsite. Le matériau contient des blocs et amas isolés de forme et taille variables.

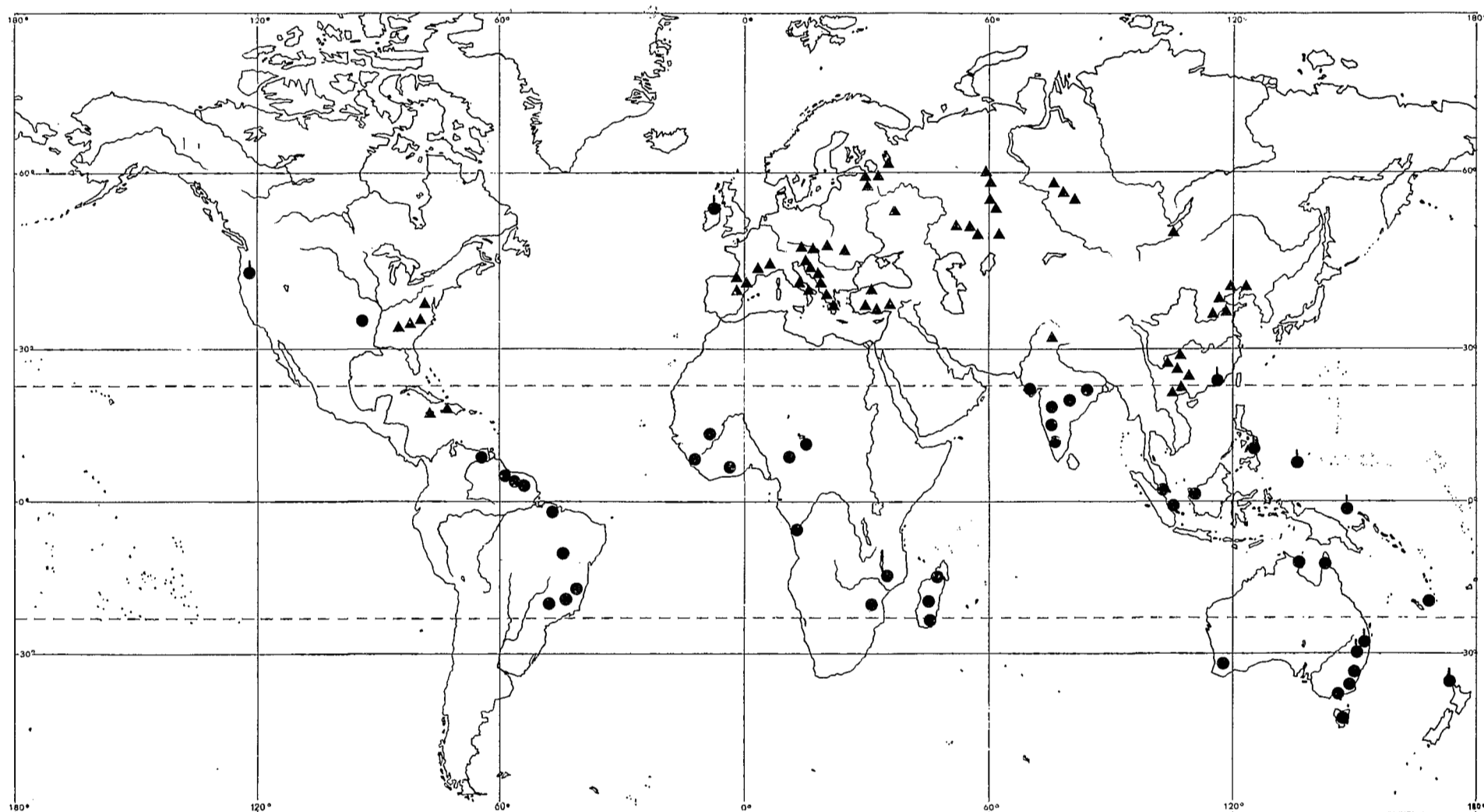
(3) Les matériaux alumineux associés à des roches non calcaires ont été remaniés ou non et recouverts par des sédiments marins ou continentaux. Ils n'ont pas subi de plissements et ne sont pas marqués par le métamorphisme. Le minéral dominant est encore la gibbsite.

(4) Les bauxites associées au calcaire sont de deux sortes. Celles qui sont comprises entre un toit et un mur, ont subi des plissements et des modifications dues aux orogénèses et au métamorphisme. L'âge va du Cambrien à la fin du Tertiaire avec une prédominance pour le Crétacé et l'Éocène. Le minéral dominant est la boehmite qui l'emporte sur la gibbsite. Certains gisements marqués par le métamorphisme contiennent du diaspre et parfois même du corindon. Des indurations variées sont présentes dans ces gisements.

(5) Certaines bauxites associées au calcaire sont aériennes. Elles ne sont pas recouvertes par un toit. Elles ne contiennent aucun élément induré. Le minéral dominant est la gibbsite mais la boehmite est fréquente. Leur âge est fin Tertiaire.

En examinant la répartition géographique on peut faire le partage en deux zones nettement distinctes. La première correspond au monde intertropical actuel, aux immenses plaines et plateaux. Elle peut schématiquement se ramener à l'ancien Gondwanaland (Amérique du Sud, Afrique, Inde péninsulaire, Australie), à l'exception de leurs zones plissées. La deuxième correspond à l'Amérique du Nord et au bloc Europe-Asie en dehors des blocs précédents.

I — *Amérique du Sud*. Une première zone correspond à l'est du Brésil (Etats de Minas Gerais, Sao Paulo, Guanabara, Espirito Santo). Il s'agit de bauxites du type (1), cuirasses sommitales de plateau. Une seconde zone prend en écharpe les Guyanes depuis le Venezuela jusqu'à l'embouchure de l'Amazone. Il s'agit de plateaux discontinus à 700 - 1 000 m d'altitude. Les teneurs en alumine ne sont pas très élevées. Par contre, en bordure de mer, on trouve des matériaux beaucoup plus riches, remaniés et compris entre des



● Bauxites aériennes ou subaériennes, associées à des surfaces d'aplanissement anciennes, ou à des affleurements localisés de roches basiques ●

▲ Bauxites associées à des roches calcaires, et généralement comprises entre un mur et un toit (sauf aux Antilles mur seulement)

FIG. 33. — Emplacement des principaux gisements de bauxite.

GROSEMANS, 1959.

sédiments sableux côtiers. En Afrique, tous les affleurements sont du type plateau et sont connus en un certain nombre de régions. L'exploitation est largement entamée en Guinée. Au Ghana, il s'agit de blocs situés à 700 m environ. En Côte d'Ivoire, en Haute-Volta, au Togo, des plateaux isolés sont également couronnés de cuirasses bauxitiques. La Nigéria est pratiquement dépourvue de ces cuirasses. Une autre zone est celle du Mali, fortement cuirassée et disséquée par le réseau hydrographique actuel. En Afrique Centrale, on connaît des zones cuirassées au Cameroun (plateau volcanique de Bamenda, Adamaoua), du Tchad (plateaux de Koro), au Zaïre (près de l'embouchure du Congo) ; en Uganda, au Malawi, au Mozambique, diverses petites zones sont occupées par des cuirasses bauxitiques. Il en est de même à Madagascar, où trois zones de plateaux (Ankaizinana au Nord, Fenoarivo au Centre, Manantenina au Sud-Est). En Inde, toute la partie centrale et occidentale de la péninsule porte des cuirasses bauxitiques de plateau dont beaucoup sont exploitées. Au Nord-Ouest dans le Rann de Kutch, la bauxite est recouverte de calcaire à miliolites. En Malaysia et Indonésie, la zone de Sunda présente des concentrations localisées du type (2) au sommet de profils de sols ferrallitiques très épais dérivés de roches variées.

GRUBB, 1971.

Aux Philippines, dans l'île de Surigao des altérations profondes de roches basiques et ultrabasiques donnent quelques matériaux alumineux mais surtout ferrugineux. En Australie, plus au Sud, on connaît deux zones assez différentes. D'une part, la partie septentrionale du « Northern Territory » et la péninsule de Weipa (Queensland) sont couvertes de plateaux dérivés de roches variées dont des argiles sableuses. Ces cuirasses constituent une réserve d'alumine considérable. D'autre part, la zone située le long de la côte orientale depuis Brisbane jusqu'à la Tasmanie porte des basaltes de coulée, d'âge tertiaire, profondément altérés où l'alumine est suffisamment abondante pour être exploitée.

HANLON, 1945.

SHERMAN, 1958.

Dans différentes îles du Pacifique (Nouvelle Zélande, Palau, Salomon, Loyauté, Hawaï, etc.), on signale des accumulations alumineuses dans des sols dérivés de roches volcaniques basiques.

DE WEISSE, 1970.

TERCINIER, 1971.

ZANS, 1959.

Dans les chaînes de montagne (Andes, Sierra Madre au Mexique, Atlas en Afrique du Nord), on ne connaît que très peu d'accumulations alumineuses dignes d'être signalées. Par contre, dans les Caraïbes, dans le Pacifique, la situation est très différente. Les îles de Haïti, République Dominicaine et la Jamaïque sont essentiellement calcaires ; elles portent des sols très riches en alumine et exploités comme minerais. Les gisements sont du type (5).

D'ARGENIO, 1969.

GRUBICV, 1969.

PAPASTAMATIOU, 1963.

KISS, 1955.

ILINA, 1958.

BARDOSSY, 1962.

II — Dans l'Amérique du Nord et le bloc Europe-Asie, les concentrations d'alumine sont essentiellement du type (4). Elles sont d'âge très variable et surtout boehmitiques. On en connaît dans de très nombreuses régions Espagne du Nord-Est, France méridionale (1), Italie méridionale, Yougoslavie, Grèce, Autriche, Hongrie, Turquie. En U.R.S.S., divers bassins ont été inventoriés : Tikhvin près de Leningrad, Moscou, le Kazakhstan, divers secteurs proches de l'Oural. En Sibérie, divers bassins proches du Ienisséï, les monts Sayan au Sud du Lac Baïkal. Au Kashmir quelques petits bassins renferment également de la bauxite associée au calcaire. A travers la Chine, depuis le Nord-Vietnam,

(1) Les travaux relatifs aux bauxites du midi de la France sont extrêmement nombreux et il ne peut être question d'en donner une bibliographie ici. En plus des travaux cités précédemment, il suffira de citer les mises au point les plus récentes (1969) de NICOLAS sur les bauxites du Var et COMBES sur celles de l'Ariège.

PEYRONNET, 1966, 1969.

plusieurs gisements de ce type sont également connus. En général, lorsque les roches du toit sont secondaires, la boehmite domine, mais lorsqu'elles sont primaires (Turquie, U.R.S.S., Chine) le diaspore, voire même le corindon, est abondant.

Il existe dans toute cette zone des gisements du type (4) (altération poussée de roches basiques) où l'alumine provient de l'altération des roches sous-jacentes. C'est le cas de la Côte Chinoise, d'Antrim en Irlande du Nord, de l'Oregon-Washington aux U.S.A. Enfin il faut signaler le gisement de l'Arkansas qui pourrait à l'extrême être rapproché de ceux de la Côte Guyanaise : altération de roches syénitiques (syénite néphélinique), érosion des produits alumineux et enfouissement à proximité sous des dépôts alluviaux.

9.5. CONCLUSIONS

L'étude des différents matériaux riches en alumine a permis d'évoquer, dans les pages précédentes, un certain nombre de problèmes dont les plus importants concernent le genèse des matériaux, le mode de transport, l'aspect morphologique, la composition minéralogique, la répartition géographique.

Le mode de genèse des bauxites dites silicatées ou de latérite, ne pose pas de problème très difficile. L'appartenance des cuirasses à un profil pédologique, dans un très grand nombre de cas, ne saurait être mise en question. Le facteur temps apparaît ici comme fondamental. Il faut probablement des millions d'années pour aboutir aux épaisseurs que l'on connaît. Par ailleurs un bon drainage est indispensable pour éviter une silicification des produits alumineux. Toutes les roches-mères, y compris les roches calcaires, sont susceptibles de permettre la formation d'accumulations alumineuses. Celles qui sont associées aux roches calcaires peuvent avoir plusieurs origines. Les unes dérivent directement des roches sous-jacentes. L'hypothèse générale développée par de LAPPARENT ne peut être rejetée, sans quoi la possibilité de sols dérivés de calcaires ne pourrait être retenue. Les différents obstacles tels que épaisseur des roches à dissoudre, nature des minéraux dans les roches et les sols ne peuvent être toujours considérés comme définitifs. Toutefois, il n'est pas moins certain que de nombreux cas d'allochtonie peuvent être invoqués avec certitude, étayés par des figures de sédimentation, la présence de fossiles, etc. Par conséquent, la diversité des modes de formation doit être maintenue et chaque cas examiné avec soin. « Toutes les hypothèses relatives à l'origine des matériaux sont donc conciliables » (BONTE).

BONTE, 1965, 1969.

Lorsqu'il y a transport, on peut se demander sous quelle forme il a pu avoir lieu. Pour les uns, il s'est effectué sous forme d'hydroxydes, avec un simple déplacement mécanique. Pour d'autres, il a eu lieu avec des matériaux non encore transformés en hydroxydes. Pour d'autres enfin, il n'a pu avoir lieu que sous forme d'ions ou de chélates dans des conditions de forte acidité, ou en milieu acide, ou encore sous l'influence de quantités d'un ion particulier comme l'ion sulfurique. Dans ces cas, il est toujours difficile d'apporter des preuves convaincantes, mais les exemples des eaux actuelles ne sont pas favorables à ces hypothèses. Le problème du transport à distance de l'aluminium sous une forme soluble n'a donc pas été encore vraiment résolu.

La répartition géographique des matériaux hyperalumineux est apparemment relativement simple. Les bauxites dites de latérite sont à peu près toutes à l'intérieur de la zone intertropicale actuelle. Elles sont présentes

sur des surfaces d'aplanissement dont on connaît approximativement l'âge. Les bauxites sont moins âgées que ces surfaces. Toutefois, on en connaît en dehors de la zone intertropicale (Oregon, Arkansas, Irlande). Elles correspondent à des périodes chaudes et humides qui ont débordé largement le cadre intertropical actuel au cours du Tertiaire. Il est intéressant de signaler qu'on en connaît très loin vers le Nord, en Carélie comme en Sibérie centrale. Elles se présentent encore sur des surfaces tabulaires, qui ont dû échapper au rabotage par les glaciers ; elles présentent des analogies morphologiques certaines avec les sols ferrallitiques actuels, mais en diffèrent par une zone riche en minéraux 2/1 très développée, ce qui n'est pas le cas à l'heure actuelle sous les tropiques.

Les bauxites associées aux calcaires abondent et en particulier dans les grandes zones géosynclinales d'où sont sorties les chaînes de montagne (calédonienne, hercynienne, alpine). Elles sont donc présentes dans tout l'hémisphère nord. Leur âge est très varié et dans certains cas est connu avec précision ; il est antérieur à celui de leur toit. Les datations vont du Cambrien à l'Éocène.

Les deux zones sont séparées en fait. Toutefois, il ne semble pas qu'il faille attacher une importance excessive à cette séparation qui sera très probablement moins nette lorsque les ressources en bauxite du monde seront mieux connues.

Toutes les roches-mères, pourvu qu'elles contiennent suffisamment d'alumine, sont susceptibles de donner naissance aux bauxites. Les roches volcaniques basiques sont, certes, les plus favorables, mais bien d'autres sont possibles.

Il ne semble pas qu'il y ait de différences fondamentales entre les divers types de bauxite et l'aspect morphologique ou la composition chimique globale. La couleur varie du blanc au rouge. Cette couleur est à mettre en relation avec la teneur en fer souvent importante lorsque la roche-mère est un basalte, ainsi qu'avec l'histoire ultérieure du matériau dont la partie supérieure peut avoir été influencée par de la matière organique susceptible de mobiliser le fer. La présence de pisolites ne paraît pas liée à un type particulier de bauxite. Elles sont signalées très souvent et leur composition chimique est variable. On doit considérer que leur mode de genèse est encore insuffisamment connu. La composition chimique globale a été souvent invoquée comme mode de différenciation. Celle-ci peut varier considérablement et avec la roche-mère, et avec l'histoire du gisement (influence du drainage, présence de substances réductrices, de silice, etc.). On peut en dire autant des teneurs en soufre qui peuvent être liées à des apports en solution aussi bien qu'à l'influence de matières organiques du toit. Enfin, le pouvoir réducteur est forcément lié aux substances organiques, au fer ferreux des bauxites de karst et non à celles dites de latérite qui ont toujours évolué en conditions oxydantes.

En ce qui concerne les constituants minéraux, on peut dire que, dans l'ensemble, les diagrammes de stabilité sont respectés, à savoir que la gibbsite est présente dans tous les matériaux accumulés proches de la surface, que la boehmite est fréquente dans les gisements des géosynclinaux alpins, le diaspoire voire le corindon, dans ceux des géosynclinaux hercyniens. Cependant, on connaît en Afrique et en U.R.S.S. des bauxites au sein desquelles on a reconnu non seulement de la boehmite, ce qui est assez courant, mais encore du diaspoire et même du corindon. Ces minéraux se formeraient dans certaines cuirasses par simple déshydratation et non sous l'influence du métamorphisme.

BARDOSSY, 1962, 1965.

BARDOSSY, 1962.

ORLOVA, 1958.

GLADKOVSKY et USHATINSKY, 1964.

On peut évoquer aussi, l'influence du facteur temps. Les matériaux les plus jeunes contenant surtout de la gibbsite, les plus anciens du diaspre. Si les règles générales évoquées précédemment sont le plus souvent respectées, elles souffrent de nombreuses exceptions parfois difficiles à expliquer.

Enfin, on peut se demander s'il n'y a pas eu au cours de l'histoire géologique des périodes plus favorables que d'autres à la formation de bauxites, qu'elles soient « silicatées » ou de « karst ». Il semble que le Crétacé, l'Éocène, la fin du Tertiaire aient été marqués à la fois par une dissolution des calcaires et une hydrolyse des minéraux silicatés plus active et efficace. La cause de ce phénomène n'est pas facile à trouver et on peut faire deux hypothèses : la première est une augmentation de la chaleur et des précipitations dont on a des preuves paléontologiques, la seconde est une augmentation de la pression partielle du gaz carbonique de l'atmosphère. Une augmentation de l'acide carbonique dans l'eau aurait pour effet de faciliter la dissolution du calcaire et d'abaisser le pH des solutions du sol, et par conséquent faciliter l'hydrolyse des silicates constitutifs des roches.

Conclusions Générales

A la fin de cet ouvrage et en guise de conclusions, on peut se demander quels sont les problèmes véritablement importants concernant l'aluminium dans les sols, qui n'ont reçu que des solutions partielles et dont l'approfondissement est de nature à contribuer à une meilleure connaissance de ce métal dans ses relations avec les sols.

Quatre d'entre eux paraissent mériter qu'on insiste un peu sur eux :

- (1) la mobilité de l'aluminium dans les sols ;
- (2) la synthèse des minéraux argileux ;
- (3) les différences d'altération des minéraux alumineux suivant les zones climatiques ; et enfin
- (4) quel est, véritablement, le produit final de l'altération des minéraux alumineux.

1. *Mobilité de l'aluminium*

On parle souvent d'« aluminium mobile » et bien des méthodes analytiques ont été développées pour l'extraire et le doser (on parle également de « fer mobile » dans les sols). Ce type d'expression n'apparaît pas conforme à la réalité pédologique. Ce n'est pas parce que l'on a dissous de l'aluminium dans de l'acide sulfurique dilué ou de l'acétate d'ammonium acide que le métal solubilisé est forcément mobile. D'ailleurs, si une certaine quantité d'aluminium était véritablement mobile, il devrait être difficile de la retrouver dans le sol.

Il apparaît plus juste de dire qu'il s'agit d'aluminium facilement extractible et que si des conditions favorisant le déplacement de l'aluminium viennent à apparaître, c'est sans doute cette partie là du stock d'aluminium du sol qui sera déplacée la première.

Il paraît également plus juste de parler de « mobilité de l'aluminium ». En effet, si l'aluminium n'est pas mobile en soi, des changements de conditions du milieu peuvent provoquer l'apparition de modalités nouvelles qui permettent cette mobilité.

Au cours du chapitre 1, l'on a vu que des changements de pH (vers l'acidité comme vers l'alcalinité) favorisaient la formation d'ions, que le lessivage répété de sols par des solutions acides diluées provoquait l'apparition

de sols Al-H où Al était fourni par les réseaux des minéraux argileux, et que des substances organiques chélatantes étaient susceptibles de se combiner à l'aluminium qui était alors inclus dans de grosses molécules solubles.

Des cas précis de migration de l'aluminium ont été mis en évidence. Dans les podzols, on note un net enrichissement de l'alumine dans les horizons B₂ en même temps, d'ailleurs, qu'une augmentation des teneurs en oxyde de fer. Dans certains sols malgaches et africains, on a décrit des accumulations de gibbsite suggérant un dépôt d'alumine autour des racines. Dans certaines altérations, on peut mettre en évidence plusieurs temps de cristallisation de gibbsite dont les plus récentes recoupent les plus anciennes. Des amas concrétionnés d'hydroxydes impliquent forcément un déplacement d'alumine vers un centre privilégié, etc.

Toutefois, comparée à la mobilité du fer puissamment favorisée par les deux valences du métal et la valeur élevée du potentiel normal qui leur correspond, celle de l'aluminium apparaît peu importante. On ne peut guère envisager que des déplacements de l'ordre du mètre au maximum alors que ceux du fer sont nettement plus grands. On ne peut davantage envisager de mouvements dans le paysage autrement que par d'hypothétiques abaissements du pH que s'ils se produisent bien dans certains cas, sont loin d'atteindre de grandes amplitudes. Les chélates sont invoqués pour expliquer les migrations d'aluminium et notamment l'élimination hors du profil. Malheureusement, on ne trouve pas trace du véhicule organique. Par contre, dans le cas des podzols, la matière organique qui a servi au transport est bien visible.

On constate donc que l'aluminium voyage mal et on ne trouve guère d'aluminium dans les eaux de surface. La cause essentielle apparaît, jointe à son indifférence aux variations du potentiel redox, sa très grande affinité pour la silice, et la très faible solubilité des produits secondaires (minéraux argileux hydroxydes cristallisés ou non) dans lesquels il est engagé. De multiples expériences de laboratoire ont montré que la combinaison était immédiate aux pH usuels des sols (même si la cristallisation tardait à se manifester). Des observations de terrain ont montré que les minéraux argileux avaient une longue vie assurée à condition de se maintenir à l'écart du métamorphisme. De même, si certains minéraux argileux peuvent être privés de leur silice, le résultat n'est pas une migration de l'alumine mais, au contraire, l'accentuation de l'accumulation sur place des hydroxydes. Seule, l'accumulation relative peut être valablement invoquée pour expliquer les concentrations importantes (alors que concentrations relatives et absolues peuvent être invoquées pour le fer). Enfin, si des transports d'alumine ont bien eu lieu dans certains cas, c'est à coup sûr, sous forme figurée, sous l'effet d'actions mécaniques que le transfert a eu lieu.

2. Les synthèses

On attend beaucoup, en pédologie, des synthèses de minéraux ainsi que des modèles qui ont été imaginés pour reproduire certaines conditions de la nature.

A première vue, la synthèse des produits du sol (hydroxydes et silicates amorphes ou cristallisés) devrait être facile à réaliser. Ne s'agit-il pas, pour les composés alumineux, de produits formés à basse température à faible concentration, en présence d'eau. Ne suffirait-il pas de mélanger les constituants à froid dans des proportions convenables pour obtenir les produits recherchés ? De grandes déconvenues ont jalonné les nombreuses recherches engagées dans cette voie.

DUCHAUFOUR et LELONG, 1967.

Certes, les produits amorphes ont été obtenus sans grande difficulté, mais les produits vraiment purs n'ont pu être synthétisés que par des artifices inconnus des milieux naturels (hydroxyde obtenu par hydrolyse de l'amalgame d'aluminium). Toutes les autres tentatives ont abouti à des mélanges de produits amorphes et cristallisés ; le vieillissement des produits amorphes aboutissant d'ailleurs d'autant plus rapidement aux produits cristallisés que les milieux étaient mieux débarrassés des impuretés.

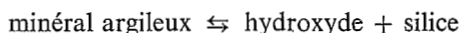
Pour ce qui est des hydroxydes cristallisés, on se heurta à certaines difficultés qui furent résolues élégamment quand on sut régler l'influence du pH et surtout se débarrasser des ions annexes (cations et anions) qui accompagnent toute réaction dans un récipient clos au laboratoire. Certes, on n'a pas synthétisé le diaspore mais on connaît ses conditions de stabilité. On sait faire apparaître la boehmite et tous les trihydroxydes. L'étude des milieux désionisés a permis d'obtenir de la gibbsite à bas pH, ce qui a fourni de très précieux renseignements sur l'apparition de cet hydroxyde dans les sols de la zone intertropicale. La préparation des hydroxydes mixtes de fer et aluminium a permis de comprendre le comportement anormal de certains produits naturels.

La synthèse des minéraux argileux est loin d'avoir fourni des éléments aussi positifs. Certes, des minéraux 2/1 de la famille des smectites ont été obtenus sans grande difficulté et il est à noter que, moins il y avait d'alumine dans la structure, plus facile était la synthèse cherchée. Celle de la kaolinite n'a pu encore être réalisée de manière définitivement convaincante. Certes, l'intervention de fortes température et pression permettent d'obtenir facilement le minéral. Mais les sols sont des milieux de pression normale et de température inférieure à 30°. Les essais de synthèse directe où l'on détermine soigneusement le pH, l'hexacoordination de l'aluminium, les proportions de silice et d'alumine ou bien où on fait appel à des minéraux alumineux en voie de formation, des montmorillonites, des zéolites, ont abouti à des rendements extrêmement faibles lorsque les conditions étaient proches des conditions naturelles ; bien meilleurs lorsqu'on s'en éloignait sensiblement. Ces résultats peuvent apparaître bien décevants, la kaolinite étant un minéral à formule simple, sans substitution et abondamment répandu dans les sols. Sans doute, certains facteurs n'étaient-ils pas bien saisis comme le facteur temps. L'influence des substances organiques pouvait être également importante. Des tentatives de synthèse en présence de substances chélatantes comme l'acide oxalique ou comme l'acide fulvique extrait de tourbe, semblent avoir donné des résultats encourageants. Il y a là certainement une voie de recherches qui paraît devoir être fructueuse.

Au lieu de s'adresser à la synthèse pure et simple en faisant réagir les constituants pour obtenir les composés alumineux, on a essayé de les obtenir directement à partir des roches en provoquant une altération accélérée. L'emploi du soxhlet dans ce domaine a permis d'obtenir des résultats spectaculaires et remarquables.

La percolation d'eau chaude sur un certain nombre de roches comme le granite, la trachyandésite, le basalte, du verre basaltique, une marne illitique, ou encore sur des produits synthétiques aluminosiliceux a permis d'obtenir, dans tous les cas, des hydroxydes qui restaient dans la cartouche tandis que les produits solubles comme les bases, la silice, passaient dans le ballon de l'appareil. L'introduction de gaz carbonique, sans modifier le sens des opérations, a permis d'obtenir préférentiellement de la gibbsite, tandis qu'en son absence, on obtenait de la boehmite. Une moisson de résultats intéressants a pu être ainsi recueillie.

Mais les conditions du soxhlet sont-elles toujours comparables à celles de la nature ? Assurément non. Certes, on réalise une percolation, mais elle est beaucoup plus rapide que celle qui se produit dans les conditions naturelles où une grande quantité de l'eau de pluie est perdue par évapotranspiration : les températures sont également très élevées (70 à 100°). La recherche de l'accélération de phénomènes normalement très lents a eu très certainement pour résultat d'aller directement aux hydroxydes sans passer par l'intermédiaire minéral argileux qui est particulièrement important dans les milieux naturels. L'équilibre de la réaction ;



a été sans cesse rompu du fait du soutirage permanent de la silice. Aussi, on peut se demander quels seraient les résultats obtenus en utilisant de l'eau plus froide sachant qu'au voisinage de 4 - 5°, la solubilité de la silice n'est plus que de 50 - 80 ppm au lieu des 300 - 400 ppm à 70° ; on peut se demander s'il n'y a là qu'un simple ralentissement des phénomènes et s'il n'y aurait pas apparition des réactions intermédiaires, précieuses à saisir, pour la compréhension des phénomènes pédologiques.

3. La répartition actuelle des produits alumineux

L'examen des cartes de répartition des minéraux argileux, dans les sols du globe, montre qu'il y a deux zones principales. La zone de *bisiallitis* correspond à la formation de minéraux 2/1 par synthèse et transformation. Dans quelques catégories de sols, l'héritage pur et simple joue aussi un grand rôle. La zone de *monosiallitis* avec formation de minéraux kaolinitiques avec localement la formation d'hydroxydes, occupe le restant du globe.

A l'examen de cette répartition, on peut être tenté de rattacher les types de produits alumineux aux grandes zones bioclimatiques et d'y voir des relations de cause à effet ; mais en est-il véritablement ainsi ? Y aurait-il donc une altération des zones tempérées et tropicales sèches et une autre pour les zones chaudes et humides ?

La plupart des auteurs russes considèrent que les produits d'altération, rassemblés dans une croûte d'altération, sont le reflet des conditions bioclimatiques qui prévalent à la surface de la terre à l'heure actuelle. C'est également la façon de voir de PEDRO dont une partie du vocabulaire a été retenue ici. POLYNOV, par contre, et à sa suite divers géochimistes comme KRAUSKOPF, PICKERING, etc. considèrent qu'il n'y a pas deux processus d'altération, l'un pour les zones tempérées, l'autre pour les zones chaudes et humides. Les différentes altérations seraient des stades plus ou moins avancés d'une altération unique. FRIDLAND a essayé de présenter une synthèse qu'il qualifie de « zonale-stadiale » de deux points qui semblent difficilement conciliables, en introduisant la notion de temps peut-être un peu trop négligée jusqu'à présent.

Une difficulté importante provient du fait que sous le vocable unique d'« altération », on ne fait pas la distinction entre hydrolyse et drainage étroitement solidaires. La première correspond typiquement à une destruction des matériaux préexistants sous l'effet des protons. Si elle est momentanément peu intense et porte sur des structures déjà du type 2/2 ou 2/1, elle peut être incomplète : elle déplace les cations interfoliaires, provoque l'ouverture des feuillets, entraîne un remaniement modéré des Al et Si dans le feuillet. Normalement, si elle a le temps d'agir suffisamment longtemps, l'hydrolyse se

KRAUSKOPF, 1966.
PICKERING, 1962.

traduit par une destruction à peu près complète de l'édifice initial. On peut considérer qu'on aboutit à l'individualisation sous forme d'ions pour les métaux, d'acide monomère (ou peu polymérisé), pour la silice. C'est par là que s'achève inéluctablement toute hydrolyse. Elle est indépendante des roches-mères, des minéraux et des conditions climatiques sur le plan qualitatif ; elle dépend du climat et du temps sur le plan quantitatif.

Tous les éléments ainsi libérés présentent la possibilité de se recombinaison entre eux. Cette recombinaison est fonction des qualités de la station. Une des caractéristiques fondamentales de celle-ci est le drainage, c'est-à-dire les possibilités d'évacuation des ions. Tout d'abord, seule l'alumine ne s'évacue pas : en présence d'eau il y a formation d'hydroxyde ; en présence de silice (plus de 1,25 ppm) il y a formation de minéraux argileux 1/1 ; en présence de silice de bases il y a formation de minéraux argileux 2/1 ou 2/2. La qualité du drainage est fonction du site (emplacement sur une pente), de la perméabilité, de l'évapotranspiration, etc. ; elle est également fonction du climat (pluie et température), et enfin aussi du temps. La qualité du site est évidemment importante. Même en milieu équatorial, un mauvais drainage local peut entraîner la formation de montmorillonite. Une position haute sur une pente entraîne la formation de produits moins siliceux que la position basse qui reçoit, en plus, certains éléments dissous en amont. Une cuvette est rarement fermée en milieu équatorial ; l'excès d'eau est tel qu'un exutoire est toujours trouvé. La dilution est telle que les conditions de synthèse ne sont guère différentes de celles des zones exondées environnantes.

En milieu tropical, caractérisé par une longue saison sèche, l'évacuation des produits se fait de moins en moins bien et il est courant de constater la présence de kaolinite à l'amont et de montmorillonite à l'aval. Même à l'amont, la kaolinite n'est plus seule et se trouve associée à des minéraux 2/1. A mesure que les précipitations décroissent, l'évacuation devient imparfaite même en pente et il n'est pas rare de trouver des minéraux 2/1 dans les portions bien drainées.

En milieu méditerranéen, la faiblesse de la pluie, quelle que soit la position topographique est insuffisante pour assurer l'enlèvement de tous les produits. Mais en milieu tempéré, le temps a été particulièrement court pour assurer une hydrolyse importante.

Un facteur particulièrement important est donc l'évacuation de la réserve de bases et de silice. Lorsque celles-ci sont éliminées, les hydroxydes peuvent apparaître ; lorsque les bases sont éliminées mais pas la silice, les minéraux argileux kaolinitiques apparaissent ; lorsque ni la silice, ni les bases sont évacuées, des minéraux 2/1 apparaissent. Si des carbonates alcalins sont abondants, des zéolites peuvent être synthétisés.

4. *L'évolution des minéraux alumineux à partir des minéraux constitutifs des roches*

Dans les minéraux des roches, l'aluminium est soit seulement tétracoordonné, soit tétra et hexacoordonné. Il appartient à des structures fibreuses (amphiboles et pyroxènes), phylliteuses (micas) ou tridimensionnelles (feldspaths, zéolites). Il est associé à de très nombreux autres ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , et surtout Si^{4+}). Au cours de l'altération les ions métalliques sont peu à peu éliminés, puis il ne reste plus que le silicium et finalement l'aluminium reste seul entouré d'oxygènes ou d'hydroxydes. Les structures tendent rapidement à être phylliteuses. Les feuilletés à 4 couches

sont remplacés par des feuillets à 3 couches. L'aluminium qui occupe d'abord des conditions tétra et octaédriques, n'occupe plus que des sites octaédriques. Un excès d'aluminium détermine, par des voies diverses, l'apparition de feuillets à 2 couches ou l'aluminium est uniquement hexacoordonné. La dernière étape est la perte de la silice et l'accumulation des hydroxydes.

A différentes reprises, dans le cours de cet ouvrage, l'accent a été mis sur la notion du temps. Qu'auraient été, en effet, les produits alumineux du sol en zones tempérée et froide si les altérations et les sols avaient pu se développer pendant un temps aussi long que celui dont ont disposé les zones chaudes et humides ? Les zones d'altérations auraient été, certes, moins épaisses que celles de la zone intertropicale, mais les constituants auraient-ils été différents, si les conditions de drainage avaient été comparables ? Il n'y a pas, sur le terrain, de réponse définitive à cette question, mais en tous cas, il y a matière à réflexion. Les études d'altération en zone tempérée portent toutes sur des sols très jeunes, âgés d'un petit nombre de milliers d'années. Dans la succession des minéraux secondaires alumineux, la montmorillonite est rarement dépassée (quelques études de podzols indiquent toutefois que la kaolinite est parfois atteinte). D'ailleurs, la montmorillonite n'a pas le même sens en milieu tempéré et milieu tropical. Dans le premier cas, elle correspond à une dégradation (c'est une étape par perte de silice ou blocage d'alumine vers la kaolinite). Dans le milieu tropical, elle est un produit de synthèse lié au mauvais drainage.

De plus, une autre difficulté, dans l'étude des zones d'altération, paraît provenir du fait qu'on ne sépare pas l'hydrolyse qui commande la modification et/ou la rupture des structures primaires et le drainage qui commande à la synthèse et aux transformations. Dans certaines parties du milieu tropical (plateau de Dekkan aux Indes, hauts-plateaux éthiopiens en Afrique orientale), la même roche-mère basaltique donne des produits d'altération uniquement montmorillonitiques sur les parties plates des immenses épanchements quasi horizontaux et des produits kaolinitiques dès que le relief est légèrement accidenté (donc le drainage est meilleur). Dans ce cas, la notion du temps est de moindre importance que celle du drainage.

Par conséquent, une liaison trop stricte entre les facteurs uniquement bioclimatique et le type de minéral alumineux présent dans les produits d'altération, ne donne qu'une vue incomplète des choses. Temps et drainage jouent également un rôle très important dans les processus envisagés.

Doit-on penser que l'évolution normale des produits alumineux aboutira donc aux hydroxydes ? Il semble pourtant que non. En effet, les accumulations d'alumine sont faites au cours des âges dans des lieux privilégiés où ont pu se combiner une forte pluviométrie et des conditions topographiques, ou lithologiques favorables à un bon drainage et la conservation des matériaux. On trouve, à l'heure actuelle, les bauxites perchées au sommet de plateaux aux bords escarpés, où il semble bien qu'ils résultent d'une très longue histoire géomorphologique, ou bien prises au piège dans des sédiments calcaires, eux-mêmes bien drainants dès l'origine. Actuellement, la gibbsite n'est abondante dans les sols que dans des régions montagneuses ou des zones à relief accidenté. Le reste des grandes surfaces d'aplanissement, en particulier en Afrique, n'est guère favorable à la formation d'hydroxydes, mais à celle de kaolinite.

L'évolution normale que l'on peut donc prévoir, à moins de mouvements tectoniques, pour les immenses espaces du milieu équatorial et d'une partie du milieu tropical d'Amérique et d'Afrique, est une surface multiconvexe de moins en moins accidentée où le drainage va tendre à devenir médiocre comme il l'est déjà sur de très larges superficies. Ceci ne favorise guère les hydroxydes

mais la kaolinite. Aussi, c'est elle que l'on trouvera en abondance à la fin des grands cycles d'érosion. Plutôt que des concentrations bauxitiques limitées dans l'espace et conservées jusqu'à nous par des pièges tectoniques ou géomorphologiques, c'est la kaolinite qui apparaît le terme ultime de l'évolution des minéraux alumineux.

Des indications intéressantes peuvent être fournies par l'examen des zones d'altérations et des sols que l'on peut rattacher à différentes périodes géologiques.

(a) Tout d'abord, ces zones d'altérations sont beaucoup plus abondantes dans les zones tropicales et équatoriales actuelles et sur les boucliers continentaux, ayant échappé aux incursions marines, aux plissements ou aux glaciations. Il n'en reste pas moins qu'on a des témoins d'altérations puissantes très loin vers les pôles à différentes époques géologiques.

(b) Les périodes où ont eu lieu les grandes altérations sont caractérisées par le calme tectonique. Celles qui sont les plus caractéristiques sont le Crétacé, l'Éocène, le Mio-Pliocène. A ces époques où les forces susceptibles de bouleverser l'écorce terrestre paraissent en demi-sommeil, le monde apparaît chaud et humide. L'examen des flores font état d'espèces tropicales près des pôles. Il semble que chaleur, température et temps soient suffisants pour rendre compte de l'épaisseur des altérites. On a parfois fait appel à une augmentation des teneurs en gaz carbonique de l'atmosphère pour expliquer la formation des bauxites de karst grâce à une accélération de la dissolution du calcaire.

(c) Actuellement, l'examen des altérites épaisses sur les blocs continentaux de la zone intertropicale fait apparaître surtout des minéraux kaolinitiques, les hydroxydes étant toujours localisés à des positions particulières.

(d) Les minéraux kaolinitiques (et/ou les hydroxydes) peuvent être attribués pour une part essentielle à des altérations analogues à celles qu'on voit s'effectuer dans les sols.

Actuellement, cette altération se poursuit loin des influences biotiques à des profondeurs où l'eau et les ions qu'elle contient en solution sont suffisants pour modifier fondamentalement les minéraux susceptibles de s'altérer. Les travaux de laboratoire nous ont donné des informations tout à fait déterminantes à ce sujet. Facteurs biotiques ou non biotiques concourent donc à la formation des produits alumineux du sol.

Bibliographie

- ABARBARCHUK (I.L.), DOSTITSYNA (K.P.), SKOBETS (YE. M.) - 1962. — Polarographic determination of exchangeable aluminum in soils. *Sov. Soil Sci.* 2, pp. 222-225.
- ABDULLAH (M.T.), RILEY (J.P.) - 1966. — Schema of the automatic analysis of alumina and silica in rocks and sediments. *Technicon Symp. 1966*, New York City, (ed. 1967), pp. 85-95.
- ABRUKOVA (L.P.) - 1960. — Mineralogical composition of the clay fractions of Crimean chernozems. *Sov. Soil Sci.* 12, pp. 1334-1339.
- ADACHI (M.) - 1964. — The eluviation and accumulation of sesquioxides by fulvic acids. 2. The behaviour of fulvic acids and sesquioxides in model profiles. *J. Soil Sci. (Tokyo)*, 35, pp. 139-142.
- ADAMS (F.) - 1971. — Ionic concentrations and activities in soil solution. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 35, pp. 420-426.
- ADAMS (F.), LUND (Z.F.) - 1966. — Effect of chemical activity of soil aluminum on cotton root penetration of acid subsoils. *Soil Sci.* 101, 3, pp. 193-198.
- ADVONIN (N.S.) - 1971. — Aluminium in sod-podzolic soils. *Sov. Soil Sci.*, 4, pp. 441-449.
- AHMAD (N.) - 1960. — Aluminium toxicity of certain soils of the coast of British Guiana and problems of their agricultural utilization. *7th Int. Cong. Soil Sci.* 1960. Madison, vol. 2, pp. 161-170.
- AHMAD (N.), JONES (R.L.), BEAVERS (A.H.) - 1966. — Genesis, mineralogy and related properties of West Indian Soils. I Bauxitic Soils of Jamaica. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 30, pp. 719-722.
- AHMAD (N.), JONES (R.L.), BEAVERS (A.H.) - 1968. — Genesis, mineralogy and related properties of West Indian Soils. I. Montserrat series derived from glauconitic andstone, Central Trinidad. *J. Soil Sci.* 19, 1, pp. 1-8. II. Maracas series, formed from micaceous schist and phyllite, Northern Range, Trinidad. *J. Soil Sci.*, 19, 1, pp. 9-19.
- AIMI (Z.), MURAKAMI (T.) - 1964. — Cell physiological studies on the effect of aluminum on growth of crop plants. *Bull. nat. Inst. agric. Sci. Tokyo* 11 D, pp. 331-396.
- ALDRICH (D.G.), BUCHANAN (J.R.) - 1958. — Anomalies in techniques for preparing Al-bentonites. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23, pp. 281-285.
- ALEKSEYEVA (D.M.) - 1961. — Influence of exchangeable H^+Al^{3+} and Na^+ on the availability of soil phosphorus and phosphorite to plants. *Sov. Soil Sci.*, 1, pp. 30-35.
- ALEXANDER (G.B.), HESTON (W.M.), ILER (K.) - 1954. — The solubility of amorphous silica in water. *J. Phys. Chem.* 58, pp. 453-455.
- ALEXANDER (L.T.), HENDRICKS (S.B.), FAUST (G.T.) - 1941. — Occurrence of gibbsite in some soil forming materials. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 6, pp. 51-57.
- ALEXANDER (L.T.), CADY (J.G.) - 1962. — Genesis and hardening of laterite in soils 90 p. *USDA Techn. Bull.* No 1282.
- ALEXANDROVA (L.N.) - 1960. — The use of sodium pyrophosphate for isolating free humic substances and their organic-mineral compounds from soils. *Sov. Soil Sci.* 2, pp. 190-197.
- ALEXIADES (C.A.), JACKSON (M.L.) - 1966. — Quantitative clay mineralogical analysis of soils and sediments. *Nat. Conf. on Clays of Clay Minerals*, 14. 1964. Berkeley, Cal. pp. 35-52.
- ALLAN (R.J.), BROWN (J.), RIEGER (S.) - 1969. — Poorly drained soils with permafrost in interior Alaska. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 33, 4, pp. 599-605.
- ALLEN (R.C.) - 1943. — The influence of aluminium on the flower colour of *Hydrangea macrophylla*. *Contr. Boyce Thomson* 13, pp. 211.
- ALLEN (V.T.) - 1935. — Mineral composition and origin of Missouri flint and diaspore clays. *Missouri Geol. Surv.* 58th Biann. rept. app. IV, pp. 5-24.
- ALLEN (V.T.) - 1952. — Petrographic relations in some typical bauxite and diaspore deposits. *Bull. Geol. Soc. Amer.* 63, pp. 649-688.
- ALLEN (V.T.) - 1955. — Relation of porosity and permeability to the origin of diaspore clay. *Clays and clay minerals. Nat. Conf. clay minerals.* 3. 1954. Houston, pp. 398-401.
- AL RAWI (G.), SYS (C.) - 1967. — A comparative study between Euphrates and Tigris sediments in the Mesopotamian flood plain. *Pédologie XVII*, 2, pp. 187-211.
- ALTSCHULER (Z.S.), DWORNIK (E.J.), KRAMER (H.) - 1963. — Transformation of montmorillonite to kaolinite during weathering. *Science*, 141, 3576, pp. 148-152.
- ANDRIESSE (J.P.) - 1971. — The influence of the nature of parent rock on soil formation under similar atmospheric climates. in « Soils and tropical weathering ». *Proc. Bandung symposium. UNESCO*, Paris, 149 p.
- ANDZHAPARIZE (I. YE) - 1965. — Classification of cinnamon-brown forest soils in Georgia. *Sov. Soil Sci.*, pp. 1150-1158.
- ANGLADETTE (A.) - 1947. — Le problème des engrais en Indochine. *Agron. trop.* 9-10, pp. 490-530.
- ANGLADETTE (A.) - 1966. — Le riz. *Techn. Agric. et Prod. Trop. Maisonneuve et Larose*, Paris, 930 p.
- ANONYME - 1955. — Les gisements de bauxite de la montagne de Kaw en Guyane française. *Ann. des Mines*, Oct., pp. 3-13.

- ANTIPOV-KARATAIEV (I.N.), TSYURUPA (V.V.) - 1963 — Problem concerning the zonality of rock weathering and the formation of secondary finely dispersed minerals. *Sov. Soil Sci.* 10, pp. 924-930.
- AOMINE (S.), JACKSON (M.L.) - 1959 — Allophane determination in Ando soils by cation exchange capacity delta value. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 23, pp. 210-214.
- AOMINE (S.), KAWASAKI (H.) - 1963. — Vermiculite in some Japanese soils. *Soil Sci. Pl. Nutr.* 9, 1, pp. 18-27.
- AOMINE (S.), MIYAUCHI (N.) - 1963. — Age of the youngest hydrated halloysite in Kyushu. *Nature (London)*, 199, 4900, pp. 1311-1312.
- AOMINE (S.), WADA (K.) - 1962. — Differential weathering of volcanic ash and pumice, resulting in formation of hydrated halloysite. *Amer. Miner.* 47, pp. 1042-1048.
- AOMINE (S.), YOSHINAGA (N.) - 1955. — Clay minerals in some well drained volcanic ash soils in Japan. *Soil Sci.* 79, pp. 349-358.
- ARGENIO (R. d') - 1969. — Central and southern Italy cretaceous bauxites. *Ann. Inst. Geol. Pub. Hung.* 54, 3, pp. 221-233.
- ARISTOVSKAYA (T.V.) - 1963. — Decomposition of organic mineral compounds in podzolic soils. *Sov. Soil Sci.* n° 1, pp. 20-29.
- ARKHANGELSKY (A.D.) - 1937. — Les types de bauxites de l'URSS et leur origine. *Symposium sur la genèse des minerais de fer, manganèse et aluminium.* Moscou-Léningrad.
- ARSLANOV (K.A.), GERASIMOV (I.P.), ZUBKOV (A.I.), KOZYREVA (M.G.), RUBILIN (YE.V.), CHICAGOVA (O.A.) - 1970. — Determination of the age of chernozem by means of the radiocarbon methods. *Sov. Soil Sci.* 5, pp. 629-633.
- ARTEM'eva (V.Y.) - 1967. — Differential spectrometric determination of aluminium by use of xylenol orange. *Zavod. Lab.* 33(4), p. 426.
- ASTM - 1964. — Standard method of test for total aluminium and aluminium ion in industrial water. ASTM Spec. Tech. Publ. USA, 148 G, pp. 285-288.
- AUBERT (G.) - 1954. — Les sols latéritiques. 5^e Cong. intern. Sols, Léopoldville. Vol. 1, pp. 103-118.
- AUBERT (G.) - 1964. — Les sols tropicaux. C.R. 8 Cong. intern. Sci. sol, Bucarest. 1, pp. 213-228.
- AUBERT (G.), SEGALEN (P.) - 1966. — Projet de classification des sols ferrallitiques. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.* vol. IV, n° 4, pp. 97-112.
- AUBREVILLE (A.) - 1969. — Climats, forêts et désertification de l'Afrique tropicale. *Soc. Ed. Géog. Mar. Col.* Paris, 351 p.
- AVA (R.A.) - 1966. — Spectrographic analysis in the study of the total composition of soil. *Sb. Tr. Latv. Filial Vses. obshchest. Pochvoved.* 4, pp. 40-46.
- AYRES (A.S.), HAGIHARA (H.H.), STANFORD (G.) - 1965. — Significance of extractable aluminium in hawaiian sugarcane soils. *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.* 29, 4, pp. 387-392.
- BABATCHEV (G.N.) - 1966. — Séparation par échange d'ions du fer et du titane de l'aluminium et leur détermination à l'aide du complexon III. *Chim. Anal.* 48, 5, pp. 258-62.
- BAGNOULS (F.), GAUSSEN (H.) - 1957. — Les climats biologiques et leur classification. *Ann. Géogr.*, 335, pp. 193-220.
- BAILEY (S.W.) - 1966. — The status of clay mineral structures. *Clays and clay Miner. Proc.* 14th Nat. Conf. pp. 1-23.
- BAKKER (J.P.) - 1967. — Weathering of granites in different climates particularly in Europe. In « Macar, L'évolution des versants ». *Univ. Liège et Acad. Roy. Belgique*, pp. 51-68.
- BAKKER (J.P.), KIEL (H.), MULLER (H.J.) - 1953. — Bauxite and sedimentation phases in the northern part of Suriname. *Geol. en Minybouw.* 15, pp. 215-226.
- BALDANZA (B.), VIANELLI (G.) - 1967. — Prodotti di trasformazioni idrotermali ed esalativo - fumaroliche dell'isola di Lipari. *Periodico Min. Roma*, 36, pp. 363-390.
- BALDAR (N.A.), WHITTIG (L.D.) - 1968. — Occurrence and synthesis of soil zeolites. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 32, pp. 235-238.
- BALINT (L.) - 1964. — Contribution to the study of clay minerals of some leached chernozems. C.R. 8^e Cong. intern. Sci. Sol Bucarest. 3, pp. 1293-1301.
- BARDOSSY (G.) - 1962. — The geochemistry of hungarian bauxites. Part. III et IV. *Act. Geol. Acad. Sc. Hung.* VI, pp. 1-53.
- BARDOSSY (G.) - 1965. — Détermination du constituants amorphes dans les roches par les méthodes diffractométriques. *C.R. Ac. Sc. (Paris)*, 260, 25, pp. 6637-6640.
- BARDOSSY (G.) - 1969. — Comparaison des bauxites de karst. *Ann. Inst. Geol. Pub. Hung.* 54, 3, pp. 51-65.
- BARNISHEL (R.I.) - 1969. — Changes in specific areas of clays treated with hydroxy-aluminium. *Soil Sci.* 107, 2, pp. 126-130.
- BARNISHEL (R.I.), RICH (C.I.) - 1963. — Gibbsite formation from aluminium interlayers in montmorillonite. *Proc. Soil Sc. Soc. Amer.* 27, pp. 632-635.
- BARNISHEL (R.I.), RICH (C.I.) - 1965. — Gibbsite, Bayerite and Nordstrandite formation as affected by anions, pH and mineral surfaces. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 29, 5, pp. 531-534.
- BARNISHEL (R.I.), RICH (C.I.) - 1966. — Preferential hydroxy-aluminium interlayering in montmorillonite and vermiculite. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 30, pp. 35-38.
- BARRER (R.M.) - 1964. — Molecular sieves. *Endeavour.* 23, pp. 122-130.
- BARSHAD (I.) - 1948. — Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base - exchange reactions X-ray analyses, DTA curves and water content. *Amer. Miner.* 33, pp. 655-678.
- BARSHAD (I.) - 1954. — Cation exchange in micaceous minerals I. Replacement of interlayer cations of vermiculite with ammonium and potassium ions. *Soil Sci.* 77, 6, pp. 452-463 ; 78, 1, pp. 57-76.
- BARSHAD (I.) - 1964. — Chemistry of soil development. in « Bear, Chemistry of the soil ». *Rheinhold pub. New York*, pp. I-70.
- BARTLETT (R.J.), MCINTOSH (J.L.) - 1969. — pH - dependent bonding of potassium by a spodosol. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 4, pp. 535-539.
- BARTURA (J.), BODENHEIMER (W.) - 1968. — Deficit of aluminium in the analysis of silicates with EDTA. *Israel J. Chem.* 6 (1), pp. 61-63.
- BASSETT (W.A.) - 1960. — Role of hydroxyl orientation in mica alteration. *Bull. Geol. Soc. Amer.* 71, pp. 449-456.
- BATES (T.F.) - 1960. — Halloysite and gibbsite formation in Hawaii. *Proc. 9th Nat. Conf. Clays and clay minerals*, pp. 315-328.
- BATES (T.F.), HILDEBRAND (F.A.), SWINEFORD (A.) - 1950. — Morphology and structure of endellite and halloysite. *Amer. Miner.* 35, pp. 463-481.
- BAUER (M.) - 1898. — Beiträge zur Geologie der Seychellen, insbesondere zur Kenntnis des Laterits. *Neues Jahrb. f. Miner.* 2, pp. 163-219.
- BAUMANN (E.W.) - 1970. — Determination of aluminium by potentiometric titration with fluoride. *Anal. Chem. USA.* 42, n° 1, pp. 110-1.
- BAVER (L.D.), SCARSETH (G.D.) - 1931. — Subtropical weathering in Alabama as evidenced in Tusquehanna fine sandy loam profile. *Soil Res.* II, 4, pp. 288-307.
- BEAVERS (A.H.) - 1957. — Source and deposition of clay minerals in Peorian loess. *Science*, 126, 3286, p. 1285.

- BEAVERS (A.H.), JOHNS (W.D.), GRIM (R.E.), ODELL (R.T.) - 1955. — Clay minerals in Illinois soils developed from loess and till under grass vegetation. Clays and clay minerals. *Proc. 3rd Nat. clay conf.* pp. 356-372.
- BEER (K.) - 1969. — Teneur en Al de différents sols de la République démocratique allemande et action du chaulage et de la fertilisation sur l'absorption d'Al par les plantes. *Albrecht Thier Arch.* 13, 12, pp. 1075-89.
- BELINGA (S.E.) - 1972. — L'altération des roches basaltiques et le processus de bauxitisation dans l'Adamaoua (Cameroun). Thèse fac. *Sciences, Paris VI, mimeo.* 571 p.
- BELYAEVA (N.I.) - 1966. — Determination of aluminium in the presence of iron. Spectrophotometric method using the reagent ferron. *Sov. Soil Sci.* 2, pp. 218-20.
- BENESLAVSKY (S.I.) - 1958. — Minéralogie des bauxites sédimentaires. In « les Bauxites, leur minéralogie, leur genèse ». Moscou. *Izd. A.N. SSSR.* pp. 1-50. (Trad. du russe par BRGM).
- BENESLAVSKY (S.I.) - 1962. — Chemical and mineralogical composition of bauxites and some problems concerning the genesis of their minerals. *Act. Geol. Ac. Sc. Hung.* VI, pp. 55-63.
- BENNETT (H.), REED (R.A.) - 1970. — The titrimetric determination of alumina in ceramic materials by using DCTA in place of EDTA. *Analyst*, 95, pp. 541-547.
- BENSCH (H.), HELMBOLDT (O.), KOSTER (M.), HUBNER (K.), PROTZER (H.Z.) - 1967. — Determination of alumina in bauxite. *Z. Erzberg Metall. Wes.* 20 (11), pp. 522-523.
- BERES (J.) - 1963. — a) Can a harmful soil condition in potato degeneration be eliminated? *Agrokem. Talajt.* 12, pp. 157-166.
- BERES (J.) - 1963. — b) Chemical and biochemical factors in soil decisively affecting the degeneration of potato. *Agrokem. Talajt.* 12, pp. 145-156.
- BERLINOV (K.) - 1965. — Polarographic determination of aluminium in silicate materials with the use of Eriochrome Black T. *Stroit. Mat. Silik. Prom.* 6, pp. 19-22.
- BERNAS (B.) - 1968. — New method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic-absorption spectrometry. *Analyt. Chem.* 40 (11), pp. 1682-1686.
- BERRY (L.), RUXTON (B.P.) - 1959. — Notes on weathering zones and soils on granitic rocks in tropical regions. *J. Soil Sci.* 10, 1, pp. 54-63.
- BERTHELLAY (J.C.) - 1968. — Dosage d'éléments majeurs (Al, K, Na, Ca, Mg, Fe) dans les roches par spectrophotométrie d'absorption atomique. *Ann. Fac. Sci. Univ. Clermont, Géologie-minéralogie*, 17^e fasc. n° 38.
- BERTHELLAY (J.C.) - 1969. — L'analyse des roches par spectrophotométrie de flamme (émission, absorption atomique). *C.R. Acad. Sci. D. (Paris)*, 269, 19, pp. 1807-1810.
- BERTHIER (P.) - 1821. — Analyse de l'alumine hydratée des Baux, département des Bouches-du-Rhône. *Ann. Mines*, 6, pp. 531-534.
- BERTRAND (G.), AGULHON (H.) - 1912. — *C.R. VII^e Cong. Intern. Chim. Appl.* New York, 15, p. 37.
- BERTRAND (D.), WOLF (A. de) - 1966. — Aluminium oligo-élément dynamique pour les végétaux supérieurs. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 262, D, pp. 479-481.
- BESSON (H.), CAILLÈRE (S.), HENIN (S.) - 1968. — Aptitude à la vermiculitisation de différents micas et étude de la déshydratation de micas régénérés. *Bull. Groupe Fr. Argiles*, XX, 2, pp. 143-152.
- BHANGOO (M.S.), SMITH (F.W.) - 1957. — Fractionation of phosphorus in Kansas soils and its significance in response of wheat to phosphate fertilizers. *Agron. J.* 49, pp. 354-358.
- BHUMBLA (D.R.) - 1963. — The role of aluminium in soil acidity. *Diss. Abstr.* 23, 2649. Univ. Ohio.
- BHUMBLA (D.R.), MCLEAN (E.O.) - 1965. — Aluminium in soils VI. Changes in pH - dependant acidity, cation - exchange capacity, and extractable aluminium with addition of lime to acid surface soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 29, 4, pp. 370-374.
- BIBENT (B.), BUFFERNE (L.) - 1970. — Quelques méthodes utilisées pour le dosage des principaux éléments des latérites nickelifères et des minerais de nickel. *Chim. Anal.* n° 6, pp. 632-646.
- BIRREL (K.S.), FIELDS (M.), WILLIAMSON (K.I.) - 1955. — Unusual forms of halloysite. *Amer. Miner.* 40, pp. 122-124.
- BISCAYE (P.) - 1965. — Mineralogy and sedimentation of recent deep sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Bull. Géol. Soc. Am.* 76, pp. 803-822.
- BISRUPSKY (V.S.) - 1965. — Fast and complete decomposition of rocks, refractory silicates and minerals. *Anal. Chim. Acta.* 33, pp. 333-334.
- BLACK (R.F.) - 1950. — Permafrost - a review. *Bull. Geol. Soc. Amer.* 65, pp. 839-856.
- BLAKEMORE (L.C.) - 1968. — Determination of iron and aluminium in soil extracts obtained by the Tamm method. *N. Zeol. J. Agr. Res.* 11 (2), pp. 515-520.
- BLANARU (V.) - 1966. — Méthode graphique permettant la détermination des ions hydrogène et aluminium composant l'acidité d'échange des sols acides. *Sti. Sol.* 4, pp. 39-47.
- BLANARU (V.) - 1969. — Permanent Charge and pH-dependent charge components of the soil cation exchange capacity. *Sti. Sol.*, 7 (2), pp. 4-12.
- BLANC (Y.), MONTPEYROUX (J.) - 1970. — Transformation de galets volcaniques en méta-halloysite après une période de lessivage au sein d'une matrice sableuse. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 270, D, pp. 2397-2400.
- BLANCHET (R.), PERIGAUD (S.), CHAUMONT (C.), NADEAU (J.C.) - 1960. — Acidité échangeable et aluminium libre ou échangeable des sols. *Ann. Agron.* 11, pp. 621-649.
- BLANCHET (M.L.), MALAPRADE (L.) - 1967. — Méthode rapide de dosage des principaux éléments d'une roche silicatée. *Chim. Anal.*, vol. 49, 1, pp. 11-27.
- BLANKFELD (Y.U.), KOVALENKO (I.E.) - 1966. — The role of aluminium in soil acidity. *Agrokhim.*, 7, pp. 67-69.
- BLANKOVA (T.N.), RUSYAEV (V.G.), VARVARINA (E.K.) - 1966. — Determination of aluminium and silicon content in small samples by activation analysis. *Geol. i Geofis. Akad. Nauk SSSR Sibirsk. Old.* 4, pp. 120-123.
- BLEAKLEY (D.) - 1964. — Bauxites and laterites of British Guiana. *Geol. Surv. Brit. Guiana* n° 34, 155 p.
- BLEVINS (R.L.), MASSEY (H.F.) - 1959. — Evaluation of two methods of measuring available soil copper and the effects of soil pH and extractable aluminium on copper uptake by plants. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 23, pp. 296-298.
- BLOOMFIELD (C.) - 1953. — A study of podzolization. Part I. The mobilization of iron and aluminium by scots pine needles. *J. Soil Sci.* 4, pp. 5-16.
- Part II. The mobilization of iron and aluminium by the leaves and bark of *Agathis australis* (Kauri). *J. Soil Sci.* 4, pp. 17-23.
- BLOOMFIELD (C.) - 1954. — Part III. The mobilization of iron and aluminium by Rimu (*Dacrydium cupressinum*). *J. Soil Sci.* 5, pp. 39-45.
1954. — Part IV. The mobilization of iron and aluminium by picked and fallen larch needles. *J. Soil Sci.* 5, pp. 46-49.
1954. — Part V. The mobilization of iron and aluminium by aspen and ash leaves. *J. Soil Sci.* 5, pp. 50-56.

- BOAR (P.L.), INGRAM (L.K.) - 1970. — The comprehensive analysis of coal and silicate rocks by atomic-absorption spectrophotometry by a fusion technique. *Analyst*, 95, pp. 124-130.
- BOCQUIER (G.) - 1964. — Présence et caractères de solonetz solodisés tropicaux dans le bassin Tchadien. 8^e Cong. Internat. Sci. Sol (Bucarest), V, pp. 687-693.
- BOCQUIER (G.) - 1968. — Biogéocénoses et morphogénèse actuelle de certains pédiments du bassin Tchadien. IXth Intern. Cong. Sci. Sol (Adélaïde), 4, pp. 605-612.
- BOCQUIER (G.), PAQUET (H.), MILLOT (G.) - 1970. — Un nouveau type d'accumulation dans les paysages géochimiques : l'invasion remontante de la montmorillonite. C.R. Acad. Sci. (Paris) 270, D, pp. 460-463.
- BOGDANOVA (I.V.), KOBRINA (E.P.), SAUCHENKO (G.N.) - 1970. — Determination of the chemical composition of silicates. USSR 262-482 C1, G01 n, 26 janvier 1970.
- BOGOLEPOV (K.V.) - 1958. — Position stratigraphique et genèse des bauxites du pays de l'Ienisseï. Les bauxites, leur minéralogie, leur genèse. Moscou. Trad. BRGM 12 p.
- BONATTI (E.) - 1963. — Zeolites in Pacific pelagic sediments. New York Acad. Sci. Trans. ser. II, 25, pp. 938-948.
- BONIFAS (M.) - 1959. — Contribution à l'étude géochimique de l'altération latéritique. Mem. Serv. Carte Géol. Als.-Lorr. 17, 159 p.
- BONTE (A.) - 1965. — Sur la formation en deux temps des bauxites sur mur calcaire. C.R. Acad. Sc. (Paris) 260, 19, pp. 50-76-5078.
- BONTE (A.) - 1969. — Mise en place et évolution des bauxites, sur mur calcaire. Ann. Inst. Géol. Pub. Hung. 54, 3, pp. 29-49.
- BORCHARDT (G.A.), HOLE (F.D.), JACKSON (M.L.) - 1968. — Genesis of layer silicates in representative soils in a glacial landscape of southeastern Wisconsin. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 32, pp. 399-403.
- BORNEMISZA (E.) - 1965. — Conceptos modernos de acidez del suelo. Turrialba. 15, pp. 20-24.
- BORNEMISZA (F.), IGUE (K.) - 1967. — Free iron and aluminium oxides in tropical soils. Turrialba, 17 (1), pp. 23-30.
- BOROVEC (Z.), NEUZIL (J.) - 1966. — Experimental weathering of feldspars by hot water. Acta. Univ. Carol. Geol. 3, pp. 207-222.
- BOTTNER (P.), LOSSAINT (P.) - 1967. — Etat de nos connaissances sur les sols rouges du bassin méditerranéen. Science du Sol, 1, pp. 49-80.
- BOULAIN (J.) - 1961. — Facteurs de formation des sols méditerranéens. Sols Afric. VI, 2-3, pp. 249-272.
- BOULAIN (J.) - 1967. — Problèmes posés par les sols rouges méditerranéens. Bull. Assoc. Géog. Franc. 354, pp. 2-16.
- BOULANGÉ (B.) - 1970. — Le massif basique de l'Orumbo Bocca (Côte d'Ivoire) et sa cuirasse bauxitique. Cah. ORSTOM, sér. Géol., II, 2, pp. 185-204.
- BOULANGÉ (B.), GRANDIN (G.) - 1970. — Compte rendu de mission au Ghana 8-15 mars 1970. Centre ORSTOM d'Adiopodoumé. Miméo. 18 p.
- BOULET (R.) - 1969. — Géomorphologie et les principaux types de sols en Haute-Volta septentrionale. Miméo. 30 p. Centre ORSTOM, Dakar.
- BOULVERT (Y.) - 1968. — Quelques aspects de l'influence de la topographie et du matériau originel sur la répartition de sols ferrallitiques, sols ferrugineux tropicaux et vertisols de la région de Bossangoa au Nord-Ouest de la République Centrafricaine. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., VI, 3-4, pp. 259-276.
- BOURGEAT (F.) - 1969. — Les formations gibbsitiques indurées à Madagascar. C.R. Sem. Géol. Madagascar., pp. 89-99.
- BOURGEAT (F.) - 1970. — Contribution à l'étude des sols sur socle ancien à Madagascar. Types de différenciation et interprétation chronologique au cours du quaternaire. Thèse Fac. Sci. Strasbourg. miméo, 310 p.
- BOURGUIGNON (P.) - 1964. — Minéraux argileux des sols alluviaux de la Bunkeya. C.R. 8^e Cong. Intern. Sci. Sols. Bucarest 3, pp. 1267-1275.
- BOURNE (W.C.), WHITESIDE (E.P.) - 1962. — A study of the morphology and pedogenesis of a medial chernozem developed in loess. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 26, pp. 484-490.
- BOYLE (J.B.), VOIGT (G.K.), SAWHNEY (B.L.) - 1967. — Biotite flakes : alteration by chemical and biological treatment. Science, 155, 3759, pp. 193-195.
- BRACEWELL (S.) - 1962. — Bauxite, alumina and aluminium. London HMS Stationery Office. 225 p.
- BRADFIELD (R.) - 1923. — The nature of the acidity of the colloidal fraction of acid soils. J. Amer. Chem. Soc. 45, pp. 2669-2678.
- BRADFORD (G.R.), PRATT (P.F.), BAIR (F.L.) - 1965. — Separation and determination of total Al, Mg, Ni, Mn, Co, Cu, Fe, Mo and Zn in soils. Soil Sci., 100, 5, pp. 309-318.
- BRADLEY (W.F.) - 1940. — The structural schema of attapulgite. Amer. Miner., 25, pp. 405-410.
- BRADLEY (J.), VIMPANY (I.) - 1969. — Allophanic soil in New South Wales. J. Austral. Inst. Agric. Sci., 35, 4, pp. 268-270.
- BRAMAO (L.) - 1952. — Criteria for the characterization of kaolinite, halloysite and a related mineral in clays and soils. Soil Sci. 73, pp. 273-283.
- BRAMMAN (J.I.), YATES (G.) - 1969. — Specimen surface preparation errors in quantitative electron-probe microanalysis. J. Appl. Crystallogr. Denm. 2, 1, pp. 18-24.
- BRAUNER (J.L.), CATANI (R.A.), BITTENCOURT (V.C.) - 1967. — Extraction and determination of exchangeable aluminium from soil. An. Esc. Super. Agr. Luiz de Queiroz. Univ. Sao Paulo, 23, pp. 53-73.
- BRAY (R.H.), KURTZ (L.T.) - 1945. — Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils. Soil Sci. 59, pp. 39-45.
- BRECK (D.W.) - 1964. — Crystalline molecular sieves. J. Chem. Educ. 41, pp. 678-689.
- BRINDLEY (G.W.), COMER (J.J.) - 1960. — Electron-optical data for crystals of scarbroite. Miner. Mag. 32, 248, pp. 363-365.
- BRINDLEY (G.W.), de KIMPE (C.) - 1961. — Attempted low temperature syntheses of kaolin minerals. Nature, 190, 4772, p. 254.
- BRINDLEY (G.W.), RADOSLOVICH (E.W.) - 1955. — X-Ray studies on the alteration of soda feldspar. Clays and clay minerals. 4th Nat. Cong. clays and clay min. pp. 330-336.
- BRINDLEY (G.W.), ROBINSON (K.) - 1946. — Structure of kaolinite. Miner. Mag. 27, pp. 242-253.
- BRINDLEY (G.W.), de SOUZA SANTOS (P.), de SOUZA SANTOS (H.) - 1963. — Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays I. Identification problems. Amer. Miner. 48, pp. 897-910.
- BRINDLEY (G.W.), de SOUZA SANTOS (P.) - 1966. — New varieties of kaolin-group minerals and the problem of finding a suitable nomenclature. 2th Inter. clay Conf. Jérusalem. 1, p. 310.
- BRINDLEY (G.W.), YOELE (R.F.) - 1951. — A chemical determination of tetrahedral and octahedral aluminium ions in a silicate. Acta Cryst. 4, pp. 495-496.
- BRINCKMAN (R.) - 1969. — Ferrolysis, a hydromorphic soil forming process. Geoderma. 3, pp. 199-206.
- BROMFIELD (S.M.) - 1965. — Studies on the relative importance of iron and aluminium in the sorption of phosphates by some Australian soils. Austral. J. Soil Res. (Melbourne), 3, 1, pp. 31-44.

- BROSSET (C.), BIDERMAN (G.), SILLEN (G.) - 1954. — Studies on the hydrolysis of metal ions. The Al ion Al^{3+} . *Act. Scand. Chem.* 8, pp. 1917-1926.
- BROWN (G.) - 1953. — The dioctahedral analogue of vermiculite. *Clay minerals. Bull.* 2, pp. 64-70.
- BROWN (G.) - 1961. — The X ray identification and crystal structures of clay minerals. *Miner. Soc. (clay miner. group.)*, London, 544 p.
- BROWN (J.C.), FOY (C.P.) - 1964. — Effect of Cu on the distribution of P, Ca and Fe on barley plants. *Soil Sci.* 98, pp. 362-370.
- BRUCKERT (S.), JACQUIN (F.), METCHE (M.) - 1967. — Contribution à l'étude des acides-phenols présents dans les sols. *Bull. Ec. Nat Sup. Agron. Namy.* IX, II, pp. 73-92.
- BRUNELLE (R.L.), HOFFMAN (C.M.), SNOW (K.B.), PRO (M.J.) - 1964. — Neutron activation and absorption analysis of chemical elements in soils. *J. Ass. Off. Anal. Chemists USA*, 52, 5, pp. 911-914.
- BRYANT (J.P.), DIXON (J.B.) - 1964. — Clay mineralogy and weathering of a red-yellow podzolic soil from quartz mica-schist in the Alabama Piedmont. *Clays and clay Miner. Proc.* 12th Nat. Conf. 10, pp. 509-521.
- BRYDON (J.E.), CLARK (J.S.), OSBORN (V.) - 1961. — Dioctahedral chlorite. *Canada. Miner.* 6, pp. 595-609.
- BRYDON (J.E.), DAY (J.H.) - 1970. — Use of the Fieldes and Perrott test to distinguish the B horizon of podzols in the field. *Canad. J. Soil Sci.* 50, pp. 35-41.
- BRYDON (J.E.), KODAMA (H.) - 1966. — The nature of aluminium hydroxide-montmorillonite complexes. *Amer. Miner.* 51, pp. 875-889.
- BRYDON (J.E.), KODAMA (H.), ROSS (G.J.) - 1968. — Mineralogy and weathering of clays in orthic podzols. *C.R. 9th Intern. Soil Cong. (Adelaide)*, 3, pp. 41-52.
- BUCHANAN (F.) - 1807. — A journey from Malabar through the countries of Mysore, Canara and Malabar. *East India Co London* 2, pp. 440-441.
- BUCHINSKY (G.I.) - 1958(a). — Types génétiques de bauxites. Dans « Les bauxites, leur minéralogie, leur genèse ». *Moscou (Trad. BRGM)*.
- BUCHINSKY (G.I.) - 1958(b). — La théorie d'Arkhangelsky sur la genèse des bauxites à la lumière des données actuelles. In les Bauxites, leur minéralogie, leur genèse. *Moscou*. pp. 83-92 (*Trad. BRGM*) 16 p.
- BUCHINSKY (G.I.) - 1964. — A hypothesis on the lateritic sedimentary origin of bauxite. Rep. XXII Session Intern. *Geol. Cong. XIV, (Laterite)* pp. 102-115. New-Delhi, India.
- BUCHINSKY (G.I.), KIRPAL (G.R.) - 1970. — Etat des recherches scientifiques sur les bauxites en URSS. Conférence sur la géologie de la bauxite 1969. *Ann. Inst. Geol. Publ. Hungar.* LIV, 3.
- BUCK (L.) - 1965. — Dosage photométrique rapide de l'aluminium à l'aide de chromazurol S dans les aciers non alliés et les minerais de fer. *Chim. Anal.* 47 (1), pp. 10-16.
- BURGESS (P.S.) - 1923. — A method for the determination of « active » Al in acid soils. *Soil Sci.* 15, pp. 131-136.
- BURGLIN (L.), LONGUET (P.) - 1960. — Séparation rapide et détermination complexométrique de l'aluminium. *Rev. Mater. Constr. C.* pp. 327-331.
- BURNS (D.J.) - 1961. — Some chemical aspects of bauxite genesis in Jamaica. *Econ. Geol.* 56, 7, pp. 1297-1303.
- BURROWS (G.J.), LANDER (K.H.) - 1931. — Alumino-oxalates. *J. Amer. Chem. Soc.* 53, 3600.
- BUTTERLIN (J.) - 1958. — A propos de l'origine des bauxites des régions tropicales calcaires. *C.R. Som. Soc. Geol. Fr.* pp. 121-123.
- BUTTERLIN (J.) - 1961. — Nouvelles précisions au sujet des sols rouges ferrallitiques trouvés sur les calcaires de la République d'Haiti (Grandes Antilles) *C.R. Somm. S.G. Fr.* pp. 109-110.
- CAHEN (L.), LE PERSONNE (J.) - 1948. — Note sur la géomorphologie du Congo occidental. *Ann. Mus. Congo Belge.* 8° ser. Sci. Geol. col. 1, 95 p.
- CAILLÈRE (S.) - 1939. — Sur quelques palygorskites du Sahara occidental. *C.R. Cong. Soc. Sav. Sect. Sci.*, pp. 147-150.
- CAILLÈRE (S.) - 1951. — Sur la présence d'une palygorskite à Tafrout (Maroc). *C.R. Acad. Sci. Paris*, 233, pp. 697-698.
- CAILLÈRE (S.) - 1962. — Sur un nouveau type de chlorite. *Bull. gr. fr. argiles XIII*, pp. 35-37.
- CAILLÈRE (S.), HENIN (S.) - 1949. — Transformation of minerals of montmorillonite family to 10 Å micas. *Miner. Mag.*, 28, pp. 606-611.
- CAILLÈRE (S.), HENIN (S.) - 1951. — Etude de quelques altérations de la phlogopite à Madagascar. *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 233, pp. 697-698.
- CAILLÈRE (S.), HENIN (S.) - 1951. — Etude de quelques altérations de la phlogopite à Madagascar. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 233, pp. 1383-1385.
- CAILLÈRE (S.), HENIN (S.) - 1959. — La classification des argiles. XX° Cong. Intern. *Geol. Mexico*, pp. 1-8.
- CAILLÈRE (S.), HENIN (S.) - 1961. — Préparation d'hydroxydes mixtes d'aluminium et de fer. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 253, 4, pp. 690-691.
- CAILLÈRE (S.), HENIN (S.) - 1962. — Vues d'ensemble sur le problème de la synthèse des minéraux phylliteux à basse température. *Genèse et synthèse des argiles*. Paris, pp. 31-43.
- CAILLÈRE (S.), HENIN (S.) - 1963. — Synthèse des minéraux à basse température. Essai de mise au point. *Clay Minér. Bull.*, 30, 5, pp. 265-271.
- CAILLÈRE (S.), HENIN (S.) - 1964. — La minéralogie des argiles. *Masson*, Paris, 355 p.
- CAILLÈRE (S.), HENIN (S.), ESQUEVIN (J.) - 1955. — Synthèse à basse température de quelques minéraux ferrifères (silicates et oxydes). *Bull. Soc. franç. Miner. Inst.*, 58, pp. 227-241.
- CAILLÈRE (S.), HENIN (S.), ESQUEVIN (J.) - 1959. — Essai de synthèse de phyllites manganésifères. *Bull. gr. franç. argiles*, XI, 6, pp. 53-56.
- CAILLÈRE (S.), HENIN (S.), GATINEAU (L.) - 1960. — Préparation à basse température d'hématite alumineuse. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 250, 22, pp. 3677-3679.
- CAILLÈRE (S.), HENIN (S.), MERIAUX (S.) - 1948. — Transformation expérimentale d'une montmorillonite en une phyllite à 10 Å, type illite. *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 226, pp. 680-681.
- CAILLÈRE (S.), HENIN (S.), MERING (J.) - 1947. — Passage expérimental de la montmorillonite à une phyllite à équidistance stable de 14 Å. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 224, pp. 842-843.
- CAILLÈRE (S.), HENIN (S.), POBEGUIN (Th.) - 1962. — Présence d'un nouveau type de chlorite dans les bauxites de Saint-Paul-de-Fenouillet (Pyrénées-Orientales). *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 254, p. 1657.
- CAILLÈRE (S.), POBEGUIN (Th.) - 1961. — Sur les minéraux ferrifères des bauxites. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 253, p. 288.
- CAILLÈRE (S.), POBEGUIN (Th.) - 1962. — Boehmite et diaspoire ferrifères dans une bauxite de Pereille (Ariège). *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 254, p. 137.
- CAILLÈRE (S.), POBEGUIN (Th.) - 1963. — Sur les différents types de bauxite de la région de Durban (Ariège). *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 257, 25, pp. 3953-3956.
- CAILLÈRE (S.), POBEGUIN (Th.) - 1963. — Nouvelle contribution à l'étude des bauxites de Saint-Paul-de-Fenouillet (Pyrénées-Orientales). *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 237, pp. 26-86.

- CAILLÈRE (S.), POBEGUIN (Th.) - 1965. — Etude minéralogique de quelques échantillons de bauxites tigrées de la région des Baux (Bouches-du-Rhône). *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 261 D, pp. 1036-1039.
- CAILLÈRE (S.), POBEGUIN (Th.) - 1965. — Contributions générales sur la composition minéralogique des bauxites du midi de la France. *Mem. Mus. Hist. Nat. ser. C*, XII, 4, pp. 125-212.
- CAILLÈRE (S.), POBEGUIN (Th.), ROCH (E.) - 1968. — Sur quelques bauxites, argiles et argillites du Haut-Var. *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 266 D, pp. 2176-2179.
- CAILLÈRE (S.), POBEGUIN (Th.), ROCH (E.) - 1969. — Caractères minéralogiques et genèse des argillites et bauxites de la région de Draguignan (Haut-Var). *Bull. Mus. Hist. Nat.* 2^e ser. t. 41, 3, pp. 759-766.
- CAILLÈRE (S.), SARC-LAHODNY - 1966. — A propos de l'étude minéralogique du contact mur-bauxite dans la mine de Maron (Var). Nouvelles remarques sur la genèse des bauxites. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 262, pp. 1661-1664.
- CAILLÈRE (S.), STUDEN (M.) - 1969. — Sur une beidellite ferrifère rencontrée par un sondage près de Sipovo-Jajce, Bosnie (Yougoslavie). *Bull. Mus. Hist. Nat.* 2^e ser. t. 41, 3, pp. 767-769.
- CALDWELL (A.C.), FARNHAM (R.S.), HAMMERS (F.L.) - 1955. — A chemical and mineralogical study of clay materials from several gray-brown podzolic soils of Minnesota. *Soil. Soc. Amer. Proc.*, 19, pp. 351-354.
- CALVET (E.), BOIVINET (P.), NOEL (M.), THIBON (H.), MAILLARD (A.), TERTIAN (R.) - 1953. — Contribution à l'étude des gels d'alumine. *Bull. Soc. Chim. Franç.*, 1-6, pp. 99-108.
- CAMEZ (Th.) - 1962. — Etudes sur l'évolution des minéraux argileux dans les sols des régions tempérées. *Mem. ser. Carte Geol. Alsace-Lorraine*. 90 p.
- CAMEZ (Th.), LUCAS (J.), MILLOT (G.) - 1959. — Minéraux argileux interstratifiés dans certains sols et leur évolution. *Bull. gr. Franç. argiles*. t. XI, pp. 43-46.
- CAMEZ (Th.), ROTH (C.) - 1957. — Evolution des minéraux argileux dans les lehms des environs de Strasbourg. *Bull. Serv. carte géol. Alsace-Lorraine*. 10, 2, pp. 21-24.
- CAPDECOSME (L.) - 1952. — Sur les phosphates alumineux de la région de Thiès (Sénégal). *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 235, pp. 187-189.
- CAPDECOSME (L.), PULOU (R.) - 1954. — Sur la radioactivité des phosphates de la région de Thiès (Sénégal). *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 239, pp. 288-290.
- CARROLL (D.) - 1970. — Rock weathering. *Plenum Press New York*. 203 p.
- CARSTEA (D.D.) - 1968. — Formation of hydroxy- Al and Fe interlayers in montmorillonite and vermiculite : influence of particle size and temperature. *Clays and clay minerals*. 16, pp. 231-238.
- CARSTEA (D.D.), HARWARD (M.E.), KNOX (E.G.) - 1970. — Comparison of iron and aluminum hydroxide interlayers in montmorillonite and vermiculite. I Formation. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34, pp. 517-521.
II Dissolution. *Ibid.* 34, pp. 522-526.
- CASTANHEIRA DINIZ (A.), de BARROS AGUIAR (F.Q.) - 1966. — Geomorfologia, solos e ruralismo da região central angolana. *Inst. Invest. Agron. Angola. Nova Lisboa*, 64 p.
- CATE (R.B.), SUKHAT (A.P.) - 1964. — A study of aluminium in rice fields. *Soil Sci.*, 98, pp. 85-93.
- CERIGHELLI (R.) - 1965. — Cultures tropicales. I Plantes vivrières. *Baillière et Fils*, Paris, 635 p.
- CERNESCU (N.) - 1934. — Facteurs de climat et zones de sols en Roumanie. *Inst. Geol. al Romaniei Stud. tehnici si economici*, ser. 2.
- CESCAS (M.P.), TYNER (E.H.), GRAY (L.J.) - 1968. — Election microprobe X-Ray analyser and its use in soil investigations. *Advan. Agron.*, 20, pp. 153-198.
- CHABANNES (J.), BARBIER (G.) - 1950. — Observations sur le microdosage de l'aluminium. Application à l'étude de l'alumine dite libre des sols. *Ann. Agron.*, pp. 1-9.
- CHAI MOO CHO, CALDWELL (A.C.) - 1959. — Forms of phosphorus and fixation in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23, pp. 458-460.
- CHAKRAVARTI (S.N.), TALIBUDEEN (O.) - 1961. — Phosphate interaction with clay minerals. *Soil Sci.*, 92, pp. 232-242.
- CHALMERS (R.A.), BASIT (M.A.) - 1967. — Critical study of 8-hydroxyquinoline as a gravimetric reagent for aluminium. *Analyst.*, 92, pp. 680-684.
- CHALMERS (R.A.), BASIT (M.A.) - 1968. — Micro-analysis of silicate rocks - V^o spectrophotometric determination of alumina. *Analyst.* 93, pp. 629-632.
- CHAMINADE (R.) - 1944. — Les formes du phosphore dans les sols. *Ann. Agron.*, 1, pp. 1-53.
- CHAMINADE (R.), SEGALIN (P.), VISTELLE (R.) - 1947. — Influence de l'humus sur l'évolution de l'acide phosphorique dans un sol latéritique. *Ann. Agron.*, 4, pp. 530-535.
- CHANG (S.N.) - 1961. — Clay minerals of some representative paddy soils in China. *Act. Pedol. Sin.*, 9, pp. 81-102 (rés. anglais).
- CHANG (S.N.) - 1963. — Clay minerals of tropical soils of Hainan island. *Acta pedol.*, sin., 11, 1, pp. 36-52 (résumé anglais).
- CHANG (S.C.), JACKSON (M.L.) - 1957. — Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.* 84, 2, pp. 133-144.
- CHAO (T.T.), HARWARD (M.E.), FANG (S.C.) - 1964. — Iron or aluminium coatings in relation to sulfate absorption characteristics of soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 28, pp. 632-635.
- CHARLOT (G.) - 1949. — Théorie et méthode nouvelle d'analyse quantitative. *Masson*, Paris.
- CHATELIN (Y.) - 1964. — Notes de pédologie gabonaise. *Cah. ORSTOM ser. Pédol.* vol. II, n° 4, pp. 3-20.
- CHATELIN (Y.) - 1966. — Essai de classification des sols ferrallitiques du Gabon. *Cah. ORSTOM ser. Pédol.*, vol. IV, n° 4, pp. 45-60.
- CHATELIN (Y.) - 1968. — Notes de pédologie gabonaise. *Cah. ORSTOM ser. Pédol.*, vol. VI, n° 1, pp. 3-20.
- CHATELIN (Y.) - 1972. — Les sols ferrallitiques. *ORSTOM Init. doc techn.*, 20, 98 p.
- CHATTERJEE (B.), DATTA (S.) - 1951. — Phosphate fixation by clay minerals montmorillonite and kaolinite. *J. Soil Sci.*, vol. 2, pp. 224-233.
- CHENERY (E.M.) - 1937. — The problem of the blue *Hydrangea*. *Jour. Roy. Hort. Soc.*, 62, pp. 304-320.
- CHENERY (E.M.) - 1948. — Aluminium and the plant world. *Kew Bull.*, pp. 173-183.
- CHENERY (E.M.) - 1948. — Thioglycolic acid as an inhibitor for iron. *Analyst*, 73, pp. 501-502.
- CHENERY (E.M.) - 1951. — Some aspects of the aluminium cycle. *J. Soil Sci.*, vol. 2, pp. 97-109.
- CHENERY (E.M.) - 1955. — Aluminium and the tea bush. *Plant and Soil*, 6, pp. 174-200.
- CHEKESOV (A.I.), KAZAKOV (B.I.), SHCHEPKO (V.I.) - 1968. — Photometric determination of aluminium in chalk with stilbazochrome. *Zav. Lab.*, 34 (7), p. 786.
- CHERNOV (V.A.) - 1956. — De la nature de l'acidité du sol. *6 Cong. Intern. Sci. Sol.* Paris, B, pp. 547-555.
- CHERNOV (V.A.) - 1959. — The origin of exchangeable aluminium in soils. *Sov. Soil Sci.*, 10, pp. 1150-1156.
- CHERNOV (V.A.) - 1965. — Typical podzolic soils of the Perm Oblast formed on clay loam moraine and mantle. *Sov. Soil Sci.*, 2, pp. 207-218.

- CHESNOKOV (O.F.) - 1963. — Utilisation d'un jet d'air pour le dosage spectrographique de certains éléments dans les échantillons géologiques. in: *Spektral'nyl analiz v geologii i geokhimii Moskva Izdat, Nauka*, pp. 140-143.
- CHETELAT (E. de) - 1938. — Le modelé latéritique en Guinée française. *Rev. Géogr. phys.* t. XI.
- CHIRILEI (H.) - 1960. — Etudes sur l'action de l'aluminium sur la résistance à la gelée du blé d'hiver. *Inst. Agron. « N Balcescu » Lucr. Stint.*, 4 B, pp. 61-72.
- CHITTENDEN (J.S.), MOULTON (R.W.) - 1951. — Preliminary study of the recovery of alumina from Oregon laterites. *Trend in Eng. Janv.*, pp. 18-22.
- CHIZHIKOVA (N.P.) - 1965. — Chemical mineralogical composition of southern chernozems in the Kustanay oblast. *Sov. Soil Sci.*, pp. 1208-1217.
- CHOUBERT (B.), HENIN (S.), BETREMIEUX (R.) - 1952. — Essai de purification de bauxites riches en constituants ferrugineux. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 234, 25, pp. 2463-2465.
- CHUKHROV (F.V.) - 1968. — Some results of the study of clay minerals in the USSR. *Clays and clay min.*, 16, 1, pp. 3-14.
- CHUKHROV (F.V.), ZVJAGIN (B.B.), RUDNITSKAYA (E.S.), ERMILOVA (L.P.) - 1966. — Sur la nature et la genèse des halloysites. *Izvest. Akad. Nauk. SSSR. sér. Géol.* n° 5, pp. 3-20.
- CLAASSEN (A.), BASTING (S.I.) - 1967. — Determination of aluminium with 8-hydroxyquinoline - I - precipitation in acetate-buffered solution. *Analyst*, 92, pp. 614-617.
- CLAISSE (G.) - 1968. — Etude expérimentale de l'analyse aux trois acides. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. VI, n° 2, pp. 129-149.
- CLARIDGE (C.G.C.) - 1961. — Mineralogy and origin of yellow-brown sands and related soils. *N.Z.J. Geol. Geophys.*, 4, pp. 48-72.
- CLARIDGE (C.G.C.), CAMPBELL (I.B.) - 1968. — Some features of antarctic soils and their relation to other desert soils. *C.R. 9^e Int. Cong. Soil (Adélaïde)* IV, pp. 541-549.
- CLARK (J.S.) - 1963. — Some cation exchange properties of soils containing free oxides. *Canad. J. Soil Sci.*, 44, pp. 203-211.
- CLARK (J.S.) - 1964. — Aluminium and ion fixation in relation to exchangeable hydrogen in soils. *Soil Sci.*, 98, 5, pp. 302-306.
- CLARK (J.S.) - 1966. — The relation between pH and soluble and exchangeable aluminium in some acid soils. *Canad. J. Soil Sci.*, 46, pp. 94-96.
- CLARK (J.S.), PEECH (M.) - 1955. — Solubility criteria for the existence of calcium and aluminium phosphates. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 19, pp. 171-174.
- CLARK (J.S.), TURNER (R.C.) - 1965. — Extraction of exchangeable cations and distribution constants for ion exchange. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 29, pp. 271-274.
- CLARKE (F.W.) - 1959. — The data of geochemistry. *U.S. Geol. Surv. Bull.* 770, 841 p. (la première édition date de 1924).
- CLARSON (D.T.) - 1966. — Effect of aluminium on the uptake and metabolism of phosphorus by barley seedlings. *Pl. Physiol. Lancaster*, 41, pp. 165-172.
- CLOOS (P.), HERBILLON (A.), ECHEVERRIA (J.) - 1968. — Allophane-like synthetic silico-alumines. Phosphate adsorption and availability. *Trans. 9th Intern. Cong. Soil Sci. (Adélaïde)*, 2, pp. 733-743.
- CLOOS (P.), LÉONARD (A.J.), MOREAU (J.P.), HERBILLON (A.), FRIPIAT (J.J.) - 1969. — Structural organization amorphous silico-aluminas. *Clays and clay min.*, 17, pp. 279-287.
- CLYMO (R.S.) - 1962. — An experimental approach to part of the calcicole problem. *J. Ecol.*, 50, pp. 707-731.
- COLEMAN (R.) - 1944. — Phosphorus fixation by coarse and fine clay fraction of kaolinitic and montmorillonitic clays. *Soil Sci.* 58, pp. 71-78.
- COLEMAN (N.T.) - 1962. — Decomposition of clays and the fate of aluminium. *Econ. Geol.*, 57, pp. 1207-1218.
- COLEMAN (N.T.), CRAIG (D.) - 1961. — The spontaneous alteration of hydrogen clay. *Soil Sci.*, 91, pp. 14-18.
- COLEMAN (N.T.), HARWARD (M.E.) - 1953. — The heats of neutralization of acid clays and cation-exchange resins. *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, pp. 6045-6046.
- COLEMAN (N.T.), RAGLAND (J.L.), CRAIG (D.) - 1960. — An unexpected reaction between Al-Clay of Al-soil and CaCl_2 . *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 21, pp. 419-420.
- COLEMAN (N.T.), THOMAS (G.W.) - 1964. — Buffer curves of acid clays as affected by the presence of ferric iron and aluminium. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 28, pp. 187-190.
- COLEMAN (N.T.), THOMAS (G.W.), LEROUX (F.H.), BREDELL (G.) - 1964. — Salt exchangeable and titrable acidity in Bentonites-sesquioxide mixtures. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 24, pp. 35-37.
- COLEMAN (N.T.), THORUP (J.T.), JACKSON (W.A.) - 1960. — Phosphate sorption reactions that involve exchangeable Al. *Soil Sci.*, 90, 17 p.
- COLEMAN (N.T.), WEED (S.B.), MCCracken (R.J.) - 1959. — Cation-exchange capacity and exchangeable cations in Piedmont soils of North Carolina. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23, pp. 146-149.
- COLLIER (D.) - 1961. — Mise au point sur les processus d'altération des granites en pays tempéré. *Ann. Agron.* 12, pp. 273-331.
- COLLOT (L.) - 1880. — Description géologique des environs d'Aix-en-Provence. *Thèse Fac. Montpellier*.
- COLMET-DAAGE (F.) - 1965. — Caractères hydriques de certains sols des régions bananières de l'Equateur. *Fruits*, 20, 1, 19 p.
- COLMET-DAAGE (F.) et al. - 1969. — Caractéristiques et nature de la fraction argileuse de quelques sols rouges d'Haïti situés sur calcaires durs. *Cah. ORSTOM sér. Pédol.* vol. VII, n° 3, pp. 345-416.
- COMBES (P.J.) - 1966. — Contribution à l'étude de la genèse des bauxites : le passage des argilites aux bauxites ; premiers résultats concernant l'origine des argilites. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 263, pp. 1797-1800.
- COMBES (P.J.) - 1967. — Contribution à l'étude de la genèse des bauxites. Observations sur l'origine des argilites ; le passage des marnes à argilites. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 264, pp. 21-32.
- COMBES (P.J.) - 1969. — Observations et interprétations nouvelles sur les bauxites du Nord-Est de l'Espagne (Stratigraphie, Paléogéographie, Genèse). *Ann. Inst. Geol. Pub. Hung.*, 54, 3, pp. 265-279.
- COMBES (P.J.) - 1969. — Observations et interprétations nouvelles sur les bauxites de l'Ariège (France). *Ann. Inst. Geol. Pub. Hung.*, 54, 3, pp. 165-178.
- CONINCK (de F.) - 1967. — Aspects physico-chimiques de la pédogenèse en Campine anversoise. *Thèse centre de cartographie des sols (Gand.)*, 153 p.
- CONINCK (F. de), HERBILLON (A.), TAVERNIER (R.), FRIPIAT (J.J.) - 1968. — Weathering of clay minerals and formation of amorphous materials during the degradation of a Bt horizon and podzolization in Belgium. *C.R. 9th Internat. Congr. Soil Sci. Adélaïde*, pp. 353-365.
- CONYERS (E.S.), WILDING (L.P.), McLEAN (E.O.) - 1969. — Influence of chemical weathering on basal spacings of clay minerals. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33, 4, pp. 518-523.
- COOK (M.G.) - 1968. — Determination of soil aluminium by fluorescence. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32, 2, pp. 292-293.
- COQUAND (H.) - 1871. — Sur les bauxites de la chaîne des Alpes (Bouches-du-Rhône) et leur âge géologique. *B.S.G.F. (2)*, XXVIII, pp. 98-114.
- CORBETT (J.R.) - 1968. — The genesis of some basaltic soils in New South Wales. *J. Soil Sci.*, 19, pp. 174-185.

- CORRENS (C.W.) - 1949. — Einführung unter mineralogie. *Springer Verlag*, Berlin.
- CORRENS (C.W.) - 1963. — Experiments on the decomposition of silicates and discussion of chemical weathering. *Clays and clay minerals*, 10, pp. 443-459.
- CORRENS (C.W.), ENGELHART (W. von) - 1938. — Neue Untersuchungen über die Verwitterung des Kalifeldspats. *Chem. der Erde*, 12, pp. 1-22.
- CORRENS (C.W.), ENGELHART (W. von) - 1940. — Die chemische Verwitterung der Silikate. *Naturwiss.*, 28, p. 369.
- COTTENIE (A.) - 1962. — Mise au point d'une méthode quantitative pour l'analyse des sols et des végétaux. *Pédologie* 12, 2, pp. 180-195.
- COULOMB (J.) - 1952. — La constitution physique de la terre. *Albin Michel*, Paris, 284 p.
- COULTER (B.S.) - 1966. — The exchange of aluminium in soils and clays by calcium, potassium and hydrogen ions. Ph. D. *Thesis Univ. London*.
- COULTER (B.S.) - 1969. — The chemistry of hydrogen and aluminium ions in soils, clay minerals and resins. *Soils and Fert.*, 32, 3, pp. 215-223.
- COULTER (B.S.), TALIBUDEEN (O.) - 1968. — Calcium aluminum exchange equilibria in clay minerals and acid soils. *J. Soil Sci.* 19, pp. 237-250.
- C.P.C.S. - 1967. — Classification des sols. Labo. Géol. Pédol. E.N.S.A. Grignon, France. *Miméo*, 87 p.
- CRAIG (D.C.), LOUGHAN (F.C.) - 1964. — Chemical and mineralogical transformations accompanying the weathering of basic volcanic rocks from New South Wales. *Austral. J. Soil Sci.*, 2, pp. 218-234.
- CREMERS (A.) - 1972. — Chemical and physico-chemical aspects of soil and clay acidity. *Agricoltura*, 20, 2, pp. 105-123.
- CYPRES (R.), BETTENS (B.) - 1966. — Dosage de l'aluminium dans les silicates par réaction n d'activation au moyen des neutrons rapides. *Silic. Indust. Belg.*, pp. 159-164.
- DABIN (B.) - 1963. — Appréciation des besoins en phosphore dans les sols tropicaux. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, n° 3, pp. 27-42.
- DABIN (B.) - 1965. — Application des dosages automatiques à l'analyse des sols. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. III, n° 4, pp. 335-366.
- DABIN (B.) - 1966. — Application des dosages automatiques à l'analyse des sols. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. IV, n° 1, pp. 77-103.
- DAIKUHARA (G.) - 1914. — Acid mineral soils. *Bull. Imp. Cent. Agric. Exp. Sta.* 2, 1.
- DALAL (R.C.) - 1972. — Colorimetric determination of aluminium in soil extracts using haematoxylin. *Plant and soil*, 36, pp. 223-231.
- DAMOUR (A.A.), SALVETAT (A.) - 1847. — Analyses sur un hydrosilicate d'alumine trouvé à Montmorillon. *Ann. Chim. et Phys.*, 3, 21, pp. 376-383.
- DAMOUR (M.) - 1969. — Phénomènes particuliers de pédogenèse étudiés sur la côte Est Malgache : « Le Problème des argiles ». *Agron. Trop.*, 12, pp. 1139-1156.
- DANA (J.D.), DANA (E.S.) - 1944. — System of mineralogy. *Wiley*, New York.
- DANFORTH (J.D.) - 1960. — Structures and chemical characteristics of cracking catalysts by ion exchange. *2th Cong. internat. catalyse*. Paris, 1, pp. 1271-1286.
- DANSE (A.) - 1959. — Genèse organo-chimique de la latérisation et de l'argilisation dans les paysages latéritiques. *Bull. Sér. Géol. Congo Belge*, 9, 1, pp. 1-16.
- DAUBRÉE (A.) - 1869. — Notes sur l'existence de gisements de bauxites dans les départements de l'Hérault et de l'Ariège. *Bull. Soc. Géol. Tr. 2^e sér.*, XXVI, 915 p.
- DAUTRIA (J.M.), PERIGAUD (S.), PEDRO (G.) - 1971. — Essai sur la répartition et la caractérisation des formes dites « évolutives » de la pédogenèse en zone tempérée froide : cas de l'aluminium et du fer. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 272, pp. 1212-1215.
- DAVIS (L.E.) - 1961. — The instability of neutralized H, Al-Bentonites. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 25, pp. 25-27.
- DAVIS (L.E.), TURNER (R.), WHITTIG (L.D.) - 1962. — Some studies of auto transformation of H Bentonite to Al-Bentonite. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, 26, pp. 441-443.
- DAVOINE (P.) - 1967. — Analyse chimique des roches silicatées. *Doc. Lab. Géol. Fac. Sci. Lyon*, 21, pp. 1-60.
- DAY (M.K.B.), HILL (U.J.) - 1952. — Thermal transformations of aluminates and their hydrates. *Nature (London)*, 170, pp. 4326-539.
- DE DATTA (S.K.), FOX (R.L.), SHERMAN (G.D.) - 1963. — Availability of fertilizer phosphorus in three latosols of Hawaii. *Agron. J.*, 55, 4, pp. 311-313.
- DEER (W.A.), HOWIE (R.A.), ZUSSMAN (J.) - 1954. — Rock forming minerals. Vol. 1 Ortho and ring silicates 333 p. *Longmans*, London.
- DEJOU (J.), GUYOT (J.), CHAUMONT (C.), ANTOINE (H.) - 1967. — Présence de gibbsite et de gels aluminosiliciques dans la fraction argile de quelques sables et sols dérivés de granites à deux micas du massif de la Pierre-qui-Vire (Yonne-Nièvre, France). *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 264, D, pp. 1973-1976.
- DEJOU (J.), GUYOT (J.), PEDRO (G.), CHAUMONT (C.), ANTOINE (H.) - 1968. — Nouvelles données concernant la présence de gibbsite dans les formations d'altération superficielle des massifs granitiques (cas du Cantal et du Limousin). *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 266, D, pp. 1825-1827.
- DEJOU (J.), GUYOT (J.), PEDRO (G.), CHAUMONT (C.), ANTOINE (H.) - 1970. — Etude sur le problème de l'origine de la gibbsite dans les arènes granitiques des pays tempérés. *Science du Sol*, 2, pp. 15-25.
- DEJOU (J.), GUYOT (J.), PEDRO (G.), CHAUMONT (C.), ANTOINE (H.) - 1970. — Sur la présence de gibbsite dans les formations superficielles développées en Haute-Vienne sur micaschistes francs. *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 270, D, pp. 287-289.
- DEKEYSER (L.) - 1964. — Contribution à l'étude du système silice-alumine. *Bull. Soc. Fr. Céram.*, 62, pp. 19-34.
- DELVIGNE (J.) - 1965. — Pédogenèse en zone tropicale. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique. *Mém. ORSTOM. Dunod Ed. Paris*, n° 13, 177 p.
- DELVIGNE (J.) - 1967. — Bilans géochimiques de l'altération des roches basiques en Côte d'Ivoire ferrallitique. *Rev. Géog. Phys. et Géol. dynam.* (2), IX, 4, pp. 311-320.
- DELVIGNE (J.), GRANDIN (G.) - 1969. — Etude des cycles morphogénétiques et tentative de chronologie paléo-climatique dans la région granitique de Toumodi, en Côte d'Ivoire. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 269, D, pp. 1372-1375.
- DELVIGNE (J.), MARTIN (H.) - 1970. — Analyse à la microseconde électronique de l'altération d'un plagioclase en kaolinite par l'intermédiaire d'une phase amorphe. *Cah. ORSTOM, sér. Géol.*, vol. II, n° 2, pp. 259-195.
- DEMING (M.E.), CATE (W.E.) - 1963. — Preparation of variscite. *Soil Sci.*, 95, pp. 206-208.
- DEMOLON (A.), BASTISSE (M.) - 1938. — Sur quelques complexes colloïdaux du fer et de l'aluminium. *Ann. Agron.*, 1, pp. 16-33.
- DENIZOT (G.) - 1961. — La composition et la genèse des bauxites de Provence et du Languedoc. *Bull. BRGM*, 2, pp. 35-46.
- DENIZOT (G.) - 1961. — Composition et genèse des bauxites de Provence et de Languedoc. *86^e Cong. des Soc. Savantes*, pp. 405-407.

- DERRAS-GUEDON (J.) - 1969. — Contribution à l'étude du mécanisme d'action des composés organiques sur l'émission spectrale des éléments dans la flamme oxyacétylénique. Application à l'analyse de silicates, minerais, minéraux, produits à base de silice et d'alumine. *Bull. Soc. Fr. Céram.*, 82, pp. 69-71.
- DEWAN (H.C.), RICH (C.I.) - 1970. — Titration of acid soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1, pp. 38-44.
- DHOORE (J.) - 1954. — Clay mineral and gibbsite crystals as clues to the mode of formation of ancient sesquioxide accumulation zones. *C.R. 5th Cong. Intern. Sci. Soil* (Leopoldville), 4, pp. 45-48.
- DHOORE (J.) - 1954. — L'accumulation des sesquioxydes libres dans les sols tropicaux. *Publ. INEAC*, 62, 132 p.
- DIKOVA (E.V.) - 1948. — Effect of acidity of podzol soils and of mobile aluminium on development of clover and lucerne. *Pochvov*, pp. 177-183.
- DICKMAN (S.R.), BRAY (R.H.) - 1941. — Replacement of adsorbed phosphate from kaolinite by fluoride. *Soil Sci.*, 52, pp. 263-273.
- DIDIER DE SAINT-AMAND (R.) - 1968. — Dynamique des sols hydromorphes organiques malgaches en relation avec la riziculture. *IRAT* (Paris), 195 p.
- DIEULAFAIT (L.) - 1881. — Les bauxites, leurs âges, leur origine. Diffusion complète du titane et du vanadium dans les roches de la formation primordiale. *C.R. Acad. Sci.* (Paris), pp. 104-283.
- DINNIN (J.I.), KINSEY (C.A.) - 1961. — Indirect semi-automatic determination of alumina with EDTA. *Geol. Surv. Prof. Paper*, USA, 424 B, pp. 329-331.
- DIOS VIDAL (R.), BROVER (T.C.) - 1962. — Effect of high levels of magnesium on the Al uptake and growth of maize nutrient solutions. *Ann. Edaf. Agrobiol.*, 21, pp. 13-20.
- DIXON (J.B.), JACKSON (M.L.) - 1959. — Dissolution of interlayers from intergradient soil clays after pretreating at 400 °C. *Science*, 129, pp. 1616-1617.
- DIXON (J.B.), JACKSON (M.L.) - 1962. — Properties of intergradient chlorite-expandable layer silicates in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 26, pp. 358-362.
- DIXON (J.B.), SEAY (W.A.) - 1957. — Identification of clay minerals in soils of vertical zones in the Northwestern Himalayas. *Sov. Soil Sci.*, 10, pp. 1112-1121.
- DKHIR (R.P.), TSYURUPA (I.G.) - 1966. — Mobility of iron and aluminium in soils of vertical zones in the Northwestern Himalayas. *Sov. Soil Sci.*, 10, pp. 1112-1121.
- DOBROVOLSKIY (V.V.) - 1967. — Mineralogy and geochemistry of loesslike deposits in the southern part of the western siberian lowland. *Sov. Soil Sci.*, 3, pp. 394-403.
- DOBZANSKI (B.) - 1960. — Influence of the parent rock and of utilisation of land on the mobile aluminium content in the soil. *Trans. 7th Intern. Cong. Soil Sci.* Madison, 2, pp. 171-177.
- DOLABERIDZE (L.D.), POLITOVA (Y.V.), GVELESIANI (L.T.), DZHALIASHVILI (A.G.) - 1964. — Colorimetric determination of aluminium with aluminum in geological minerals. *Zav. Lab.*, 30-12, pp. 1439-1441.
- DOLFUSS (G.) - 1904. — Observation à la note de F. Laur. *Bull. Soc. Géol. Fr.* 4/ sér. IV, p. 171.
- DOMERELL (V.R.) - 1931. — The surface chemistry of hydrates of alumina. I Aged hydrous alumina. *J. Phys. Chem.*, 1, 35, pp. 1061-1067.
- DONALDSON (D.E.) - 1966. — Fluorimetric analysis for the aluminium ion in natural water. *Prof. Pap. US Geol. Surv.*, n° 550 - D, pp. 258-261.
- DOUGLAS (C.A.) - 1965. — Clay mineralogy of a Sassafras soil in New Jersey. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, pp. 163-167.
- DOUGLAS (C.A.), TEDROW (J.C.F.) - 1960. — Tundra soils of Arctic Alaska. *C.R. 7th Cong. Intern. Sci. Sol.* (Madison.) vol. IV, pp. 291-304.
- DOUILLET (Ph.), NICOLAS (J.) - 1969. — Les minéraux du kaolin. Historique. Réflexions concernant les diverses classifications et nomenclatures. Proposition d'une nomenclature nouvelle. *Bull. Soc. Franç. Céram.*, 83, pp. 87-114.
- DRESCH (J.) - 1967. — Les paysages tropicaux humides, pp. 609-711 ; la zone aride, pp. 712-780. In « Géographie Générale ». Pub. sous la direction de A. Journaux et coll. *Encycl. La Pléiade*, Gallimard, Paris.
- DREW (J.V.), TEDROW (J.C.F.) - 1957. — Pedology of an arctic brown profile near Point Barrow Alaska. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 21, 3, pp. 336-339.
- DRODOVA (T.V.) - 1963. — Role of humic acids in soil geochemistry. *Sov. Soil Sci.*, 8, pp. 753-758.
- DUBOUL-RAZAVET (C.), PERINET (C.) - 1961. — Sur la composition minéralogique des bauxites des Alpes. *C.R. 84^e Cong. Soc. Sav. Paris et Dépt.*, pp. 397-404.
- DUCHAUFOR (Ph.) - 1948. — Recherches écologiques sur la chèneaie atlantique française. *Thèse. Ann. E.N.R.F.* XI, 1, 335 p.
- DUCHAUFOR (Ph.) - 1951. — Lessivage et podzolisation. *Rev. Forest. Franç.*, n° 10.
- DUCHAUFOR (Ph.) - 1957. — Sur le rôle de la matière organique dans les phénomènes de lessivage et de podzolisation *C.R. Acad. Sci.*, (Paris), 245, pp. 1154-1157.
- DUCHAUFOR (Ph.) - 1964. — Sur la dynamique de l'aluminium dans les sols podzoliques. *C.R. Acad. Sci.*, (Paris), 259, pp. 3307-3309.
- DUCHAUFOR (Ph.) - 1964. — Evolution de l'aluminium et du fer complexés par la matière organique dans certains sols. *Science du Sol*, 2, 16 p.
- DUCHAUFOR (Ph.) - 1967. — La podzolisation en climat atlantique. *Ann. Edaf. y Agrob.* XXVI, 1-4, pp. 241-258.
- DUCHAUFOR (Ph.) - 1970. — L'évolution des sols. *Masson*, Paris, 91 p.
- DUCHAUFOR (Ph.), LELONG (F.) - 1967. — Entraînement ou destruction d'argile dans les horizons éluviaux des sols lessivés. *C.R. Acad. Sci.* (Paris), 264, pp. 2884-2887.
- DUCHAUFOR (Ph.), SOUCHIER (B.) - 1966. — Note sur une méthode d'extraction combinée de l'aluminium et du fer libres dans les sols. *Science du Sol*, 1, pp. 17-29.
- DUCHAUFOR (Ph.), SOUCHIER (B.) - 1968. — Note sur la migration sélective de l'aluminium dans les sols cryptopodzoliques. *C.R. Acad. Sci.* (Paris), 266, pp. 204-206.
- DUDAL (R.) - 1967. — Sols argileux fœnés des régions tropicales et subtropicales. *F.A.O. Rome*, 172 p.
- DUDAS (M.J.), PAWLUK (S.) - 1969. — Chernozem soils of the Alberta parklands. *Geoderma*, 3, pp. 19-36.
- DUFFIN (W.J.), GOODYEAR (J.) - 1960. — A thermal and X-ray investigation of scarbroite. *Miner. Mag.* 32, 248, pp. 353-362.
- DUFRENOY (A.) - 1837. — *Minéralogie*, t. 3, 799 p.
- DUMECKE (G.), GERSONE (H.) - 1968. — Experience with the DSA 24-Direct spectral analysis in the quantitative spectral analysis of silicates. *Jena Rev.*, 13, 1, pp. 38-42.
- DUMORT (J.) - 1968. — Carte géologique de reconnaissance au 1/200 000 du Cameroun. *Feuille Douala Ouest*. Direction des Mines et de la Géologie du Cameroun.
- DUNOYER DE SEGONZAC (G.), TARDY (Y.), MILLOT (G.) - 1970. — Evolution symétrique des micas au cours de l'altération superficielle et de la diagenèse profonde. *Bull. Group. Franç. Argiles*, t. XXII, pp. 51-67.
- DU PREEZ (P.), VAN DERWALT (C.F.J.) - 1965. — Analyse d'échantillons de sols et de roches à l'aide d'un dispositif à ruban et du spectrographe à lecture directe. *S. Afr. T. Landbouwet*, 8, n° 4, pp. 991-1001.

- DUTIL (P.) - 1971. — Contribution à l'étude des sols et des paléosols du Sahara. *Thèse Univ. Louis-Pasteur Strasbourg*, 331 p. mimeo.
- DUTIL (P.), JUSTE (C.) - 1964. — Phytotoxicité de l'aluminium dans les sols des Landes en relation avec la présence d'aliots à faible profondeur. *C.R. Acad. Agric. (Paris)*, 50, 5, pp. 434-441.
- DUVAL (C.), LECOMTE (J.) - 1941. — Structure de la gibbsite. *Bull. Soc. Chim. Franç.*, 8, p. 713.
- DVORAK (J.), NYVLTOVA (E.) - 1966. — Spectrophotometric determination of aluminium with xylenol orange. *Mikrochim. Acta*, 6, pp. 1082-1093.
- EDWARD (L.P.), SAUNDERS (M. et M.J.) - 1966. — Precision and accuracy in the chemical determination of total Fe and Al in silicate rocks. *Earth planetary Sci. Lett.* 1, 4, pp. 169-182.
- ECKMAN (J.P.), LAUDELOUT (H.) - 1960. — Determination of exchangeable iron and aluminium in clay minerals and soils. *Plant. and Soil*, 13, pp. 68-74.
- ECKMAN (J.P.), LAUDELOUT (H.) - 1961. — Chemical stability of hydrogen-montmorillonite suspension. *Koll. Zeits.* 178, 2, pp. 99-107.
- EGAWA (T.), OSHIKAMO (Y.) - 1963. — Vermiculite-type clay minerals in some « Kuroboku » soils distributed in Mia prefecture of west Japan. *Soil Sci. and plant nutr.*, 9, 3, pp. 27-32.
- EGGLESTON (R.A.), BAILEY (S.W.) - 1967. — Structural aspects of dioctahedral chlorites. *Amer. Mineral.*, 52 (5-6), pp. 673-689.
- ELLINGTON (F.), STANLEY (N.) - 1955. — The use of ion-exchange resin in the analysis of coal ash. *Analyst*, 80, pp. 313-315.
- ELLIS (R.J.), TRUOG (E.) - 1955. — Phosphate fixation by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 19, pp. 451-454.
- ENDELL (K.), HOFMANN (U.), MAEGDEFRAU (E.) - 1935. — Über die Natur des Tonanteils in Rohstoffen der deutschen Zement Industrie. *Zement* 24, pp. 625-632.
- ENGLAND (C.B.), PERKINS (H.F.) - 1959. — Characteristics of three reddish brown lateric soils of Georgia. *Soil Sci.*, 88, 5, pp. 294-302.
- ERHART (H.) - 1956. — La genèse des sols en tant que phénomène géologique. *Masson, Paris*, 90 p., 2^e éd. en 1967, 177 p.
- ERHART (H.) - 1965. — Sur l'inversion des bilans géochimiques au cours de l'altération continentale. Application de cette notion à l'étude de la genèse des bauxites en pays calcaires. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 261, D, pp. 5568-5571.
- ERHART (H.) - 1966. — Sur le rôle biochimique joué par le couvert végétal dans la genèse de la kaolinite. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 262, D, pp. 602-605.
- ERHART (H.) - 1968. — Sur trois modes géochimiques d'accumulation des hydroxydes d'aluminium dans la nature. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 267, D, pp. 2081-2083.
- ERHART (H.) - 1969. — Sur la genèse des sédiments bauxitiques et ferrifères engendrés par l'altération podzolique, au cours des périodes géologiques successives. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 268, D, pp. 2653-2656.
- ERMOLOVA - 1955. — Analcime et mordenite dans les dépôts oligocènes et miocènes du Caucase de l'Ouest. Genèse possible des deux minéraux. *Trud. Miner. Mag. SSSR*, 7, pp. 76-82.
- ERVIN (G. Jr) - 1952. — Structural interpretation of the diaspore-corundum and Boehmite- γ Al_2O_3 transition. *Acta. Cryst.*, 5, pp. 103-108.
- ERWIN (G.), OSBORN (E.F.) - 1951. — The system $Al_2O_3 - H_2O$. *J. Geol.*, 59, 4, pp. 381-394.
- ESQUEVIN (J.) - 1956. — Synthèse de phyllites zincifères. *Bull. Gr. Franç. Argiles*, VIII, 3, pp. 23-27.
- ESTEIOULE (J.), GUYADER (J.), TOUFFET (J.) - 1971. — Les sols de la forêt de Villecartier. *Bull. Ass. Tr. Sci. Sol.*, 2, pp. 29-46.
- EVANS (R.C.) - 1954. — Chimie et structure cristalline. *Dunod, Paris*, 330 p.
- EVANS (W.H.) - 1967. — Rapid complexometric determination of aluminium and total iron in silicate and other rock material. *Analyst*, 92, pp. 685-689.
- EWING (F.J.) - 1935. — The crystal structure of diaspore. *J. Chem. Phys.*, 3, pp. 203-207.
- EWING (F.J.) - 1935. — The structure of lepidocrocite. *J. Chem. Phys.*, 3, pp. 420-425.
- FABRE (G.) - 1870. — Sur les failles et fentes à bauxite dans les environs de Mende. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 2, XXVII, pp. 516-518.
- FANNING (O.S.), JACKSON (M.L.) - 1964. — Clay mineral weathering in southern Wisconsin soils developed in loess and shale-derived till. 13th Nat. Conf. Clays clay miner. *Pergamon Press.*, pp. 175-191.
- FARMER (V.C.), WILSON (M.J.) - 1970. — Experimental conversion of biotite to hydrobiotite. *Nature*, 226, 5248, pp. 841-842.
- FAUCHÈRE (J.), FROMAGE (F.), NOIZET (D.) - 1966. — Dosage polarographique simultané de l'aluminium et du magnésium dans les roches. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 262, pp. 1520-1523.
- FEDOROFF (N.) - 1970. — Interactions entre les processus d'altération et les autres processus pédologiques. *Univ. Barcelona*, vol. XXIV, pp. 45-61.
- FERRENBACHER (J.B.), WHITE (J.L.), BEAVERS (A.H.), JONES (R.L.) - 1965. — Loess composition in south-eastern Illinois and southwestern Indiana. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, pp. 572-579.
- FELLOM (R. Jr) - 1957. — Hawaii bauxite. An outlook for a new alumina industry in the west. *Part I. Light metal age*. Avril 1957, pp. 12-19.
- FERGUSON (J.A.) - 1954. — Transformation of clay minerals in black earths and red loams of basaltic origin. *Austral. J. Agric. Res.*, 5, pp. 98-108.
- FERRIS (A.P.), JEPSON (W.B.), SHAPLAND (R.C.) - 1970. — Evaluation and correction of interference between aluminium silicon and iron in atomic-absorption spectrophotometry. *Analyst*, vol. 95, pp. 574-578.
- FERSMAN (A.) - 1913. — Recherches sur les silicates de magnésie. *Mem. Rus. Acad. Sci.*, 32, pp. 377-392.
- FERSMAN (A.) - 1913. — Research on magnesian silicates. *Mem. Acad. Sci. St-Petersb.*, 32, pp. 321-430.
- FEUSTEL (I.C.), DUTILLY (A.), ANDERSON (M.S.) - 1939. — Properties of soils from North American arctic regions. *Soil Sci.*, 48, pp. 183-199.
- FIELDS (M.) - 1955. — Clay mineralogy of New Zealand soils. II. Allophanes and related minerals. *N.Z.J. Sci. Techn.*, 37, pp. 337-350.
- FIELDS (M.) - 1966. — The nature of allophane in soils. I. Significance of structural randomness in pedogenesis. *N. Zeal. J. Sci.*, 9, pp. 599-607.
- FIELDS (M.), PERROTT (K.W.) - 1966. — Rapid field and laboratory test for allophane. *New Zeal. J. Sci.*, 9, 3, pp. 623-629.
- FISKELL (S.G.A.), HORTENSTINE (C.C.), CARVER (H.L.) - 1958. — Aluminium studies on some north and central Florida soils. *Soil Crop Sci. Fla. Proc.*, 18, pp. 166-178.
- FLACH (K.W.), CADY (J.G.), NETTLETON (W.D.) - 1968. — Pedogenic alteration of highly weathered parent materials. *C.R. 9th Intern. Soil Sci. Cong. (Adelaide)*, IV, pp. 343-351.
- FLORENCE (T.M.), MILLER (F.J.), ZITZL (H.E.) - 1966. — Voltammetric determination of aluminium by oxidation of the solochrome violet R.S. complex at the rotated pyrolytic graphite electrode. *Anal. Chem.*, 38 (8), pp. 1065-1067.
- FORNASERI (M.), TURI (B.) - 1966. — Flame photometric determination of aluminium in silicates. *Mat. Ital.*, 58 (8), pp. 275-280.

- FOSCOLOS (A.E.) - 1968. — Cation-exchange equilibrium constants of aluminium-saturated montmorillonite and vermiculite clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32, pp. 350-354.
- FOX (C.S.) - 1923. — The bauxite and aluminous laterite occurrence of India. *Mem. Geol. Surv. India*, vol. 49.
- FOY (C.D.), BROWN (J.C.) - 1964. — Toxic factors in acid soils. II. Differential aluminium tolerance of plant species. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 28, 1, pp. 27-32.
- FOY (C.D.), BURNS (G.R.), BROWN (J.C.), FLEMING (A.L.) - 1965. — Differential aluminium tolerance of two wheat varieties associated with plant-induced pH changes around their roots. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, 1, pp. 63-67.
- FRANCO (E.), AZIELLO (R.) - 1968. — Trasformazioni dell'halloysite per trattamento idrotermale in ambiente alcalino. *Rend della S.I.M.P.*, vol. XXIV, tav. IV, pp. 251-269.
- FRANKART (R.), HERBILLON (A.J.) - 1970. — Présence et genèse d'alcaline dans les sols sodiques de la basse Rusizi (Burundi). *Bull. gr. franç. argiles*, t. XXII, 1, pp. 79-90.
- FRANKART (R.), HERBILLON (A.J.) - 1971. — Aspects de la pédogenèse des sols halomorphes de la basse Rusizi (Burundi). Présence et genèse de l'alcaline. *Ann. Mus. Roy. Afrique Centrale. Tervuren, Belgique*, n° 71, 125 p.
- FRANZMEIER (D.P.), HAJEK (B.F.), SIMONSON (C.H.) - 1965. — Use of amorphous material to identify spodic horizons. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, pp. 737-743.
- FRAZIER (A.W.), TAYLOR (A.W.) - 1965. — Characterization of taranakites and ammonium aluminium phosphates. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, pp. 545-547.
- FREDERICKSON (A.F.) - 1951. — Mechanism of weathering. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 62, pp. 221-232.
- FREDERICKSON (A.F.), COX (J.E. Jr) - 1954. — The decomposition products of anorthite attacked by pure water at elevated temperature and pressure. *Clays and clay minerals, 2th Nat. Conf. clays clay minerals*, pp. 111-119.
- FRIDLAND (V.M.) - 1958. — Podzolisation and illimerization (clay migration). *Sov. Soil Sci.*, 1, pp. 24-32.
- FRIDLAND (V.M.) - 1970. — Effect of weathering of parent material on soil formation in different bioclimatic zones. *Sov. Soil Sci.*, 12, pp. 655-664.
- FRIED (M.), DEAN (L.A.) - 1955. — Phosphate retention by iron and aluminium in cation exchange systems. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 19, pp. 143-147.
- FRINCK (C.R.) - 1965. — Characterisation of aluminium interlayers in soil clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, pp. 379-382.
- FRINCK (C.R.), PEECH (M.) - 1962. — The solubility of gibbsite in aqueous solution and soil extracts. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 26, pp. 346-347.
- FRINCK (C.R.), PEECH (M.) - 1962. — Determination of aluminium in soil extracts. *Soil Sci.*, 93, pp. 317-324.
- FRINCK (C.R.), SAWHNEY (B.L.) - 1967. — Neutralization of dilute aqueous aluminium salt solutions. *Soil Sci.*, 103, 2, pp. 144-148.
- FRIPIAT (J.J.) - 1958. — Les argiles des sols tropicaux. *Silic. Industr. Déc.*, 11 p.
- FRIPIAT (J.J.) - 1964. — Surface properties of aluminosilicates. *Clays and clay minerals*, 19, pp. 327-358.
- FRIPIAT (J.J.), GASTUCHE (M.C.), COUVREUR (J.) - 1954. — Nature de la fraction argileuse des sols du Congo Belge et du Ruanda Urundi. *C.R. 5^e Cong. Intern. Sci. Sol. (Léopoldville)*, 2, pp. 430-438.
- FRIPIAT (J.J.), GASTUCHE (M.C.) - 1963. — L'état d'organisation de départ et la synthèse des argiles. *Intern. clay Conf. Stockholm*, 2, pp. 53-65.
- FRIPIAT (J.J.), HERBILLON (A.) - 1971. — Formation and transformation of clay minerals in tropical soils. *Proc. Bandung. Symposium « Soils and tropical weathering »* (nov. 1969); UNESCO, Paris, 149 p.
- FRIPIAT (J.J.), LEONARD (A.), UYTTERHOEVEN (J.B.) - 1965. — Structure and properties of amorphous silico-aluminas. II. Lewis and Brønsted acid sites. *J. Phys. Chem.*, 69, pp. 3274-3279.
- FRIPIAT (J.J.), PENNEQUIN (M.) - 1965. — Evolution de la composition et du poids moléculaire des hydroxydes d'aluminium et de fer purifiés par dialyse. *Bull. Soc. Chim. Franç.*, pp. 1655-1660.
- FRIPIAT (J.J.), VAN CAUWELAERT (F.), BOSMANS (H.) - 1965. — Structure of aluminium cations in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 69, pp. 2458-2461.
- FROMAGE (F.) - 1963-4. — Sur le dosage polarographique de l'aluminium. *Ann. Univ. ARERS Reims*, 40 (12), pp. 741-743.
- FUJISAWA (T.) - 1967. — Studies on clay minerals of a granitic soil at Tomi Kusa in Nagano Prefecture. *Bull. Coll. Agric. Utsunomiya Univ.*, 6, pp. 137-146 (J. Rés. en Anglais).
- FURKERT (R.J.), FIELDS (M.) - 1968. — Allophane in New Zealand soils. *Trans. 9th Intern. Cong. Soil Sci. (Adelaide)*, VIII, pp. 133-141.
- GAC (J.Y.) - 1968. — Les altérations de quelques roches cristallines des Vosges. Etude minéralogique et géochimique. *Thèse de Doct. de spécialité. Strasbourg*, 77 p. mimeo.
- GACHON (L.) - 1963. — Les facteurs chimiques responsables de la croissance défectueuse de la luzerne en sols acides. *Bull. A.F.E.S.*, pp. 291-354.
- GADEAU (R.) - 1935. — Dosage du glucinium, de l'aluminium et du manganèse dans les métaux ferreux. *Rev. Met.*, 32, p. 398.
- GANEV (S.), TCHOULDIAN (H.), MIHAÏLOVA (G.) - 1969. — La neutralisation de l'acidoïde fort dans l'adsorbant du sol en tant que chimisme et critère du chaulage des sols acides. *C.R. Acad. Sci. Agric. Bulgarie*, 2, 1, pp. 9-17.
- GAPONENKOV (T.K.), SHATSMAN (L.I.) - 1964. — Aluminium uronide complexes. *Sov. Soil Sci.*, 12, pp. 1310-1312.
- GARG (V.C.), SHRIVASTAVA (S.C.), DEY (A.K.) - 1969. — Determination of aluminium and gallium : chelate formation of aluminium and gallium with eriochrome cyanine. *R.C. Mikrochim. Acta*, 3, pp. 668-672.
- GARREC (J.P.), FER (A.), FOURCY (A.) - 1969. — Méthode rapide de détermination du fer, de l'aluminium et de la silice en pédologie. Analyse par activation avec neutrons 14 Mev sans séparation radiochimique. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, D, 268 (5), pp. 3021-3024.
- GARRELS (R.M.), CHRIST (C.L.) - 1965. — Solutions minerals and equilibria. *Harper and Row*, New York, 450 p.
- GASSER (J.K.R.) - 1962. — Investigations on rice growing in British Guiana. II. Field experiments to test effects of fertilisers lime and cultivations on yield composition and nutrient uptake. *J. Soil Sci.*, 13, pp. 321-332.
- GASTUCHE (M.C.) - 1959. — Etude de l'altération de la kaolinite par divers agents chimiques. *Silic. Industr.*, pp. 1-16.
- GASTUCHE (M.C.) - 1964. — The octahedral layer. *Clays and clay minerals*, 19, pp. 471-493.
- GASTUCHE (M.C.), BRUGGENWERT (T.), MORTLAND (M.) - 1964. — Crystallisation of mixed iron and aluminium gels. *Soil Sci.*, 98, 5, pp. 281-289.
- GASTUCHE (M.C.), DELVIGNE (J.), FRIPIAT (J.J.) - 1954. — Altération chimique des kaolinites. *Act. et C.R. du V^e Cong. Intern. Sci. Sol.*, II, pp. 439-456.
- GASTUCHE (M.C.), FRIPIAT (J.J.), DE KIMPE (C.) - 1962. — La genèse des minéraux argileux de la famille du kaolin. *Genèse et synthèse des argiles. Aspect colloïdal*, pp. 58-60.
- GASTUCHE (M.C.), DE KIMPE (C.) - 1962. — Aspect cristallin. *Ibid.*, pp. 67-81.
- GASTUCHE (M.C.), FRIPIAT (J.J.), SOKOLSKI (S.) - 1963. — Fixation du phosphore par les hydroxydes de fer et d'aluminium amorphes et cristallisés. *Pédologie*, XIII, pp. 155-180.

- GASTUCHE (M.C.), HERBILLON (A.) - 1962. — Etude des gels d'alumine ; cristallisation en milieu désionisé. *Bull. Soc. Chim. Franç.*, 7, pp. 1404-1412.
- GASTUCHE (M.C.), VIELVOYE (L.), DONDEYNE (P.) - 1957. — La détermination des oxydes libres d'aluminium dans les sols. *Pédologie*, 7, pp. 74-88.
- GAUDETTE (H.E.), EADES (J.L.), GRIM (R.E.) - 1964. — The nature of illite. 13th Nat. Conf. on clays and clay minerals. *Pergamon Press*, pp. 33-48.
- GAVAUD (M.) - 1965. — Etude pédologique du Niger occidental. *Miméo ORSTOM Dakar*, t. II, 248 p. ; t. III, 513 p.
- GAVAUD (M.) - 1970. — Les sols du Niger méridional. *ORSTOM Dakar. Miméo*, 906 p.
- GEDEON (T.G.) - 1951. — The possibility of bauxite formation. *Act. Hung.*, pp. 65-77.
- GENSE (C.) - 1968. — L'altération des roches volcaniques basiques de la Côte Est de Madagascar. Premières observations. *C.R. sem. Géol. Madagascar*, pp. 17-19.
- GENSE (C.) - 1970. — Premières observations sur l'altération de quelques roches des hautes terres malgaches. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. VIII, n° 4, pp. 451-468.
- GERASIMOV (I.P.) - 1954. — Cinnamon-brown soils in the mediterranean regions. *C.R. Vth Intern. Cong. Soil Sci.*
- GERASIMOV (I.P.) - 1958. — The principle genetic types of soils in China and their geographic distribution. *Sov. Soil Sci.*, 1, pp. 3-12.
- GERASIMOV (I.P.) - 1964. — Recent laterites and their formation. *Report XXII Sess. Intern. Geol. Cong., XIV (laterite)*, pp. 116-125.
- GERASIMOV (I.P.) - 1968. — Development of the concepts of weathering and soil formation in soviet soil science, geography and geology. *C.R. 9th Intern. Cong. Soil Sci. Adelaide*, vol. IV, pp. 377-380.
- GERASIMOV (I.P.), GLAZOVSKAYA (M.A.) - 1960. — Fundamentals of soil science and soil geography. Traduction Israël Program. *Scientific Translates Jerusalem 1965*, 382 p.
- GERASIMOV (I.P.), ROMASHKEVIC (A.I.) - 1964. — Profil génétique de la latérite actuelle (d'après les recherches en Guinée). *Moskva Izdat. Nauk. SSSR*, pp. 9-24 (*Trad. Reliant, BRGM*).
- GERASIMOV (I.P.), ROMASHKEVITCH (A.I.) - 1967. — Soil and weathering crust in the genetic profiles of west georgian red earths. *Sov. Soil Sci.*, n° 4, pp. 442-450.
- GHANI (M.O.) - 1943. — Fractionation of soil phosphorus. Method of extraction. *Ind. J. Agric. Sci.*, 13, pp. 29-45.
- GHANI (M.O.), ALEEM (S.A.) - 1943. — Studies on the distribution of different forms of phosphorus in Indian soils. *Ind. J. Agric. Sci.*, 13, pp. 283-288.
- GIBBS (J.A.), PERKINS (A.F.) - 1966. — Properties and genesis of the Hayes and Cecil series of Georgia. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 30, pp. 256-260.
- GIGNOUX (M.) - 1943. — Géologie stratigraphique. *Masson, Paris*, 667 p.
- GILBERT (M.), LAUDELOUT (H.) - 1965. — Exchange properties of hydrogen ions in clays. *Soil Sci.*, 100, pp. 157-162.
- GILLY (G.) - 1958. — Acidité et aluminium échangeables. *Ann. Agron.*, 5, pp. 677-689.
- GINSBERG (H.), HUTTIG (W.), STIEHL (H.) - 1962. — Über die Bildung von kristallinem $Al(OH)_3$ und die Umwandlung von Bayerit in Hydrargillit. *Z. Anorg. Chem.*, 318, pp. 238-256.
- GIROD (J.), LACROIX (J.) - 1960. — Influence de l'acidité sur les mouvements de l'aluminium dans un mélange d'argiles. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 250, pp. 4182-4183.
- GLADKOVSKY (A.K.), USHATINSKY (I.N.) - 1964. — Mineral composition of lateritic and sedimentary bauxites. Rept. Twenty second Session Intern. Geol. Cong. New Delhi, XIV, pp. 152-170.
- GLANGEAUD (L.) - 1942. — Etude statistique de l'action du bioclimat sur les caractères chimico-minéralogiques des sols de Côte d'Ivoire. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 215, pp. 360-362.
- GLENN (R.C.) - 1960. — Chemical weathering of layer silicates minerals in loess derived Loring silt loam of Mississippi. *C.R. 7th Cong. Intern. Sci. Sol (Madison)*, 4, pp. 523-532.
- GLENN (R.C.), NASH (V.E.) - 1964. — Weathering relationships between gibbsite, kaolinite, chlorite and expansible layer silicates in selected soils from the lower Mississippi coastal plain. *Clays and clay minerals*, 19, pp. 529-548.
- GODLIN (M.M.) - 1959. — Determination of total soil acidity. *Sov. Soil Sci.*, 9, pp. 980-982.
- GOGALNICEANU (S.), GALBEN (T.) - 1965. — Dosage complexométrique du fer et de l'aluminium échangeables du sol en utilisant le cresolphthalexone comme indicateur. *Lucr. Sti. Inst. Agron. « N. Balcescu » A, Roman*, 8, pp. 41-45.
- GOLDICH (S.S.) - 1938. — A study on rock weathering. *J. Geol.*, 46, pp. 17-58.
- GOLDICH (S.S.) - 1948. — Origin and development of aluminous laterite and bauxite. *Bull. Soc. Geol. Amer.*, 59, 12, 1326 p.
- GOLDICH (S.S.), BERGQUIST (H.H.R.) - 1946. — Aluminous lateritic soil of the republic of Haiti. *Geol. Surv. Bull.* 954 C, pp. 63-111.
- GOLDICH (S.S.), BERGQUIST (H.H.R.) - 1947. — Aluminous lateritic soil of the Sierra de Barbucó area, Dominican Republic. *U.S. Geol. Surv. Bull.* 953 C.
- GOLDMAN (M.I.), TRACEY (J. Jr) - 1946. — Relations of bauxite and kaolin in the Arkansas bauxite. *Econ. Geol.*, 41, 6, pp. 567-575.
- GOLDSCHMIT (V.M.) - 1937. — The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *Jour. Chem. Soc.*, 140, pp. 655-673.
- GOLDSCHMIT (V.M.) - 1962. — Geochemistry. Edit. A. Muir. Intern. ser. Monog. Phys. *Clarendon Press*, Oxford, 730 p.
- GOLETIANI (D.G.) - 1965. — The tea plant and available soil aluminium. *Khimiya Sel. Khoz.*, 3, 2, pp. 7-12.
- GOLETIANI (D.G.) - 1965. — Organic matter and mobile aluminium in kraznozems and podzolic soils of western Georgia. *Agokhimiya*, 10, pp. 118-122 (S.F. 1560 de juin 1966).
- GOLOVINA (A.P.), ALIMARIN (L.P.), KUZNECOV (D.I.), FILJUGINA (A.D.) - 1966. — Réactions fluorescentes de l'aluminium avec les flavonoïdes. *Zh. Anal. Khim. SSSR*, 21 (2), pp. 163-165.
- GORALSKI (J.) - 1962. — The effect of calcium carbonate in presence of mobile aluminium and action manganese in soils. *Roczn. Glebozn.*, 11, pp. 61-72.
- GORBUNOV (N.I.) - 1959. — The significance of minerals for soil fertility. *Sov. Soil Sci.*, 7, pp. 757-767.
- GORBUNOV (N.I.) - 1961. — Movement of colloidal and clay particles in soils (Problem of leaching and podzolization). *Sov. Soil Sci.*, 7, pp. 712-724.
- GORBUNOV (N.I.) - 1968. — Individual and interstratified minerals in soils and their identification by the X ray method. *Sov. Soil Sci.*, 9, pp. 1288-1300.
- GORBUNOV (N.I.) - 1969. — Genesis and transformation of minerals in soils. *Sov. Soil Sci.*, 2, pp. 201-213.
- GORBUNOV (N.I.), DZYADEVITCH (G.S.), TUNIK (B.M.) - 1961. — Methods of determining non silicate amorphous and crystalline sesquioxides in soils and clays. *Sov. Soil Sci.*, 11, pp. 1252-1259.
- GORBUNOV (N.I.), GRADUSOV (B.P.), TRAVNIKOVA (C.S.) - 1964. — Formation and properties of vermiculites and their use in agriculture. *Sov. Soil Sci.*, 11, pp. 1137-1143.
- GORBUNOV (N.I.), GRADUSOV (B.P.) - 1964. — Clay and accessory minerals in the main soil types. *C.R. 8th Intern. Soil Cong. Bucarest*, IV, pp. 1251-1255.

- GORBUNOV (N.I.), PRUSINICEVITCH (Z.), GRADUSOV (B.P.) - 1963. — Formation of clay minerals in podzolic soils on sandy rocks of different ages. *Sov. Soil Sci.*, 8, pp. 759-765.
- GORDON (M.), TRACEY (J.I.) - 1952. — Origin of the Arkansas bauxite deposits. Problems of clay and laterite genesis. A.I.M.M.E. *Symposium*, vol., pp. 12-34.
- GORDON (M.), TRACEY (J.), ELLIS (M.W.) - 1958. — Geology of the Arkansas bauxite region U.S. *Geol. Surv. Prof. Pap.*, 299 p.
- GOULD (R.F.) - 1971. — Molecular sieve zeolites I and II. *American chemical society Washington*. D.C. 526 p. et 459 p.
- GRADUSOV (B.P.), DYAZDEVITCH (V.V.) - 1961. — Chemical and mineralogical composition of clay fraction in strongly podzolized soils in connection with element migration. *Sov. Soil Sci.*, 7, pp. 749-756.
- GRAHAM (E.R.) - 1940. — Primary minerals of the silt fraction as contributors to the exchangeable base level of acid soils. *Soil Sci.*, 49, pp. 277-281.
- GRAHAM (E.R.) - 1941. — Colloidal acids as factors in the weathering of anorthite. *Soil Sci.*, 52, pp. 291-295.
- GRANDIN (G.) - 1968. — Les niveaux cuirassés dans la région de Blafo-Guétou. *W.A. S.A. Abidjan 8-13 Av. Miméou*, 14 p.
- GRANDIN (G.), DELVIGNE (J.) - 1969. — Les cuirasses de la région birrimienne volcano-sédimentaire de Toumodi : jalons de l'histoire morphologique de la Côte d'Ivoire. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 269, D, pp. 1474-1477.
- GRANT (W.H.) - 1964. — Kaolinite stability in the central piedmont of Georgia. 13th. Nat. Conf. clays and clay min. *Pergamon Press.*, pp. 131-140.
- GRANT (W.H.) - 1969. — Abrasion pH, an index of chemical weathering. *Clays clay Miner.*, 17, pp. 151-155.
- GREEN (C.P.), EDEN (M.J.) - 1971. — Gibbsite in the weathered Dartmoor granite. *Geoderma*, 6, pp. 315-317.
- GREENWOOD (R.) - 1972. — Persistence of gibbsite in deep sea sediments of tertiary age. *Clays clay min.*, 20, pp. 247-248.
- GRIM (R.E.) - 1953. — Clay mineralogy. *McGraw Hill N.Y.*, 384 p.
- GRIM (R.E.) - 1962. — Applied clay mineralogy. *McGraw Hill N.Y.*, 422 p.
- GRIM (R.E.), BRAY (R.H.), BRADLEY (F.W.) - 1937. — The mica in argillaceous sediments. *Amer. Miner.*, 22, pp. 813-829.
- GRIM (R.E.), JOHNS (W.D.) - 1954. — Clay minerals in the northern gulf of Mexico. *Clays and clay minerals*, pp. 81-103.
- GRIM (R.E.), KULBICKI (G.) - 1961. — Montmorillonite high temperature reactions and classifications. *Amer. Miner.*, 46, pp. 1329-1369.
- GROSEMANS (P.) - 1959. — La bauxite dans le bas-Congo. *Bull. Sean. Acad. Roy. Sci. Col.*, Bruxelles, 2, pp. 457-469.
- GROSS (S.), HELLER (L.) - 1963. — A natural occurrence of bayerite mineral. *Mag.*, 33, pp. 723-724.
- GRUBB (P.L.C.) - 1971. — Genesis of the Weipa bauxite deposits, N.E. Australia. *Mineral Deposita, Berlin*, 6, pp. 265-274.
- GRUBICV (A.) - 1969. — Les bauxites de Yougoslavie. *Ann. Inst. Geol. Pub. Hung.*, 54, 3, pp. 195-207.
- GRUNER (J.W.) - 1932. — The crystal of kaolinite. *Zeits. Krist.*, 83, pp. 75-88.
- GRUNER (J.W.) - 1934. — The crystal structure of talc and pyrophyllite. *Z. Krist.*, 88, pp. 412-419.
- GRZEGRZOLKA (E.), ROZYCKI (C.) - 1967. — Colorimetric determination, with Eriochrome Cyanine R of small amounts of aluminium in the oxides of iron, manganese, nickel, magnesium and lithium. *Chemia Analit.*, 12 (6), pp. 1319-1323.
- GUENNELON (R.) - 1959. — Analyse des silicates d'alumine (minéraux argileux), possibilité d'utilisation des complexones. *Ann. Agron.* 10, pp. 77-98.
- HAANTJENS (A.A.), BLEEKER (P.) - 1970. — Tropical weathering in the territory of Papua and New Guinea. *Austral. J. Soil Res.*, 8, 2, pp. 157-177.
- HAAS (A.R.C.) - 1947. — Growth stimulation in Valencia orange trees. *Calif. Citrog.*, 32, pp. 185-198.
- HACKETT (C.) - 1962. — Stimulative effects of aluminium on plant growth. *Nature, London*, 195, pp. 471-472.
- HAGENMULLER (R.), ROUXEL (J.), DAVID (J.) - 1961. — L'oxyiodure d'aluminium AlOI et le thioiodure AISI. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 253, pp. 667-668.
- HANLON (F.N.) - 1945. — The bauxites of the N.S.W. Australia. *J. Roy. Soc. N.S.W.*, 78, pp. 94-112.
- HARDEN (G.), BATESON (J.H.) - 1963. — A geochemical approach to the problems of bauxite genesis in British Guiana. *Econ. geol.*, 58, pp. 1301-1308.
- HARDER (E.C.) - 1949. — Stratigraphy and origin of bauxite deposits. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 60, pp. 887-906.
- HARDY (F.) - 1931. — Identification and approximate determination of sesquioxide components by adsorption of alizarin. *J. Agric. Sci.*, 21, pp. 150-166.
- HARDY (F.), RODRIGUES (G.) - 1939. — The genesis of Davidson clay loam. *Soil Sci.*, 48, pp. 361-384.
- HARPSTEAD (M.), RUST (R.H.) - 1964. — A pedological characterization of five profiles in gray wooded soils area of Minnesota. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 28, pp. 113-118.
- HARRASSOWITZ (H.) - 1926. — Laterit. *Fortsch. Geol. Paleont. Berlin*, t. 4, pp. 253-565.
- HARRIS (S.A.) - 1961. — Soluble aluminium in plants and soils. *Nature, London*, 189, pp. 513-514.
- HARRIS (S.A.) - 1963. — Aluminium in soils and plants on the coastlands of British Guiana. *J. Sci. Food Agric.*, 14, pp. 259-263.
- HARRISON (Sir J.B.) - 1933. — (réimprimé 1954). The katamorphism of igneous rocks under humid tropical conditions. *Imp. Bur. Soil Sci. Harpenden G.B.*
- HART (L.) - 1932. — Aluminium in ash of plant material fruit juices and similar products. *J. Ass. Off. Agric. Chem.*, 15, 285 p.
- HARTMANN (J.A.) - 1955. — Origin of heavy minerals in Jamaica Bauxite. *Econ. Geol.*, 50, pp. 738-747.
- HARTWELL (B.L.), PEMBER (F.R.) - 1918. — The presence of Al as a reason for the difference of the effect of the so-called acid soil on barley and rye. *Soil Sci.*, 6, pp. 259-281.
- HASEMAN (J.F.), BROWN (E.H.), WHITT (C.D.) - 1950. — Some reactions of phosphate with clays and hydrous oxides of iron and aluminium. *Soil Sci.*, 70, 4, pp. 257-272.
- HASHIMOTO (I.), JACKSON (M.L.) - 1960. — Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. *Clays and clay minerals* 7, pp. 102-113.
- HASLAM (J.) - 1933. — The quantitative separation of Al from Fe. *Analyst*, 58, 270 p.
- HATCHER (J.T.), BOWER (C.A.), CLARK (M.) - 1967. — Adsorption of boron by soils as influenced by hydroxy aluminium and surface area. *Soil Sci.*, 104, 6, pp. 422-426.
- HATHAWAY (J.C.) - 1955. — Studies of some vermiculite-type clay minerals. *Third Nat. Conf. on clays and clay minerals*, pp. 74-86.
- HATHAWAY (J.C.), SCHLANGER (S.E.) - 1962. — Nordstrandite from Guam. *Nature*, 196, 4851, pp. 265-266.
- HATTORI (T.), KAWAGUCHI (K.) - 1959. — Some investigations of exchangeable aluminium in acid soils. *J. Sci. Soil Tokyo*, 30, pp. 57-60.
- HAUSCHILD (U.) - 1963. — *Über Nordstrandit*. *Z. Anorg. Chem.*, 324, pp. 15-30.
- HAY (R.L.) - 1960. — Rate of clay formation and mineral alteration in a 4000 year old volcanic ash soil on Saint-Vincent (B.W.I.). *Amer. J. Sci. vol.* 258, pp. 354-368.

- HAYES (J.B.) - 1970. — Polyttypism of chlorite in sedimentary rocks. *Clays clay min.*, 18, 5, pp. 285-306.
- HAYS (J.) - 1964. — The relation between laterite and land surfaces in the Northern part of the Northern territory of Australia. Rep. 22^e session Intern. Geol. Cong. vol. XIV Laterite, pp. 14-28.
- HEDDLESON (M.R.), McLEAN (E.O.), HOLLOWAYCHUK (N.) - 1960. — Aluminium in soils. IV The role of aluminium in soil acidity. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 24, pp. 91-94.
- HELIAS (M.), COPPENET (M.) - 1970. — L'aluminium échangeable dans les sols de Bretagne. *Bull. AFES*, 6, pp. 13-22.
- HEMWALL (J.B.) - 1957. — The fixation of phosphorus by soils. *Adv. in Agron.* IX, pp. 95-112.
- HEMWALL (J.B.) - 1957. — The role of soil clay minerals in phosphorus fixation. *Soil Sci.*, 83, pp. 101-108.
- HENDRICKS (S.B.) - 1937. — The crystal structure of alunite and the jarosites. *Amer. Miner.*, 22, pp. 773-784.
- HENDRICKS (S.B.) - 1938. — On the crystal structure of talc and pyrophyllite. *Z. Krist.*, 99, pp. 264-274.
- HENDRICKS (D.M.), WHITTIG (L.D.) - 1968. — Andesite weathering. I. Mineralogical transformations from andesite to saprolite. *J. Soil Sci.*, 19, pp. 135-146. II. Geochemical changes from andesite to saprolite. *J. Soil Sci.*, 19, pp. 147-153.
- HENIN (S.) - 1955. — Synthèses de clay minerals at low temperatures. Fourth Nat. Conf. *Clays and clay Miner.*, pp. 54-60.
- HENIN (S.) - 1957. — Quelques oxydes et hydroxydes considérés du point de vue pédologique. *Bull. Gr. Franç. Argiles*, VIII, 3, pp. 1-10.
- HENIN (S.), PEDRO (G.), ROBERT (M.) - 1968. — Considérations sur les notions de stabilité et d'instabilité des minéraux en fonction des conditions du milieu ; essai de classification des « systèmes d'agression ». 9th Intern. Cong. *Soil Sci. Trans.* Adelaïde, III, pp. 79-90.
- HENIN (S.), ROBICHET (O.) - 1953. — Sur les conditions de formation des minéraux argileux par voie expérimentale à basse température. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 236, pp. 517-519.
- HENIN (S.), ROBICHET (O.) - 1955. — Résultats obtenus au cours de nouveaux essais de synthèse de minéraux argileux. *Bull. Gr. Franç. Argiles*, VI, pp. 19-22.
- HERATH (J.W.) - 1962. — The mineralogical composition of some Ceylon dry zone clays. *Trop. Agric.*, 68, pp. 47-54.
- HERBILLON (A.), GASTUCHE (M.C.) - 1962. — Etude des complexes kaolinite-hydroxyde d'aluminium. Synthèse et genèse des trihydrates cristallisés. *Bull. Gr. Franç. Argiles*, 13, 8, pp. 87-94.
- HERBILLON (A.), GASTUCHE (M.C.) - 1962. — Synthèse et genèse de l'hydrargillite. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 254, pp. 1105-1107.
- HERBILLON (A.), PECROT (A.), VIELVOYE (L.) - 1966. — Aperçu sur la minéralogie des fractions fines de quelques grands groupes de sols du Vietnam. *Pédologie*, 1, pp. 15-16.
- HETIER (J.M.), TARDY (Y.) - 1969. — Présence de vermiculite-Al, montmorillonite Al et chlorite-Al, et leur répartition dans quelques sols des Vosges. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 268, D, pp. 259-261.
- HEUVEL (R.C. Van den) - 1966. — The occurrence of sepiolite and attapulgite in the calcareous zone of a soil near Las Cruces, New Mexico. *Clays clay min. proc.* 13th nat. conf., pp. 193-207.
- HEYSTEK (H.) - 1955. — Some Hydrous micas in south african clays and shales. Third Nat. Conf. *Clays and clay minerals*, pp. 337-355.
- HIATT (A.J.), AMOS (D.F.), MASSEY (H.F.) - 1963. — Effect of aluminium on copper sorption by wheat. *Agron. J.*, 55, pp. 284-287.
- HILL (V.G.) - 1955. — The mineralogy and genesis of the bauxite deposits of Jamaica. *Amer. Miner.*, 40, pp. 676-688.
- HILL (U.T.) - 1956. — Direct photometric determination of aluminium in iron ores. *Analyst. Chem.*, 28, pp. 1419-1423.
- HILTON (T.E.) - 1963. — The geomorphology of North East Ghana. *Z. Geomorph.*, 7, pp. 309-325.
- HINGSTON (F.J.), RAUPACH (M.) - 1967. — The reaction between monosilicic acid and aluminium hydroxide. Kinetics of absorption of silicic acid by aluminium hydroxide. *Austr. J. Soil Sci.*, 5, 2, pp. 295-309.
- HOANG VAN (C.), TEICHNER (S.J.) - 1969. — Elaboration et propriétés d'alumines amorphes obtenues en grande quantité. 1. Préparation et évolution des propriétés structurales et texturales d'alumines amorphes. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5, pp. 1418-1503.
- HOCART (J.), DE LAPPARENT (J.) - 1929. — Sur la boshmite des bauxites. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 189, pp. 295-296.
- HOLLAND (T.H.) - 1903. — On the constitution, origin and dehydration of laterite. *Geol. Mag.*, 4, 10, pp. 59-69.
- HOLMES (W.E.), TAKAHASHI (M.), SHERMAN (G.D.) - 1960. — Distribution of gibbsite and kaolinite with depth in a gibbsite soil on Kauai. Hawaii Agric. Exp. Sta. Techn. Prog. Rep., 125, 15 p.
- HOLTZHAUSEN (J.M.), RUSSELL (B.G.), STOCH (H.), STEELE (T.W.) - 1966. — Determination of aluminium in silicate samples by complexometric titration. *Nat. Inst. Met. Repub. S. Afr. Res. Rep.*, NIM 37, 16 p.
- HOPE (E.W.), KITTRICK (J.A.) - 1964. — Surface tension and the morphology of halloysite. *Amer. Miner.*, 49, pp. 859-866.
- HORTENSTINE (C.C.) - 1959. — Boron aluminium relationships in the soil and in plant uptake. *Diss. abstr.*, 20, 2471 p.
- HORTENSTINE (C.C.), FISKELL (J.G.A.) - 1961. — Effects of aluminium on sun flower growth and uptake of boron and calcium from nutrient solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 25, pp. 304-307.
- HORTON (A.D.), THOMASON (P.F.) - 1956. — Ion exchange spectro photometric determination of aluminium. *Anal. Chem.*, 28, pp. 1326-1328.
- HOSE (H.R.) - 1959. — The origin of bauxites in British Guiana and Jamaica. *Proc. 5th interguiana. Geol. Conf. Georgetown*, pp. 185-198.
- HOSE (H.R.) - 1960. — The genesis of bauxites, the ores of aluminium. *Cong. Geol. Intern.*, 21. 1960. Norden, XVI, pp. 237-247.
- HOSE (H.R.) - 1961. — The origin of bauxites in British Guiana and Jamaica. *Proc. 5th interguiana Geol. Conf. 1959 Georgetown*, pp. 185-198.
- HOURLIGAN (W.R.) - 1960. — Soluble aluminium as a factor in soil acidity and in response of plants to lime. *Diss. Alstr.*, 21, pp. 719-720.
- HOWER (J.M.), MONATT (T.C.) - 1966. — The mineralogy of illites and mixed layer illite-montmorillonites. *Amer. Miner.*, 51, pp. 825-854.
- HOYT (P.B.), NYBORG (M.) - 1971. — Toxic metals in acid soil I. Estimation of plant available aluminium. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, 35, pp. 236-240.
- HSEUNG (Y.), HSU (C.C.) - 1964. — Frequency distribution of clay minerals in the soils China. *Acta pédol. sin.*, 12, pp. 266-274 (résumé anglais).
- HUANG (W.H.), KELLER (W.D.) - 1970. — Dissolution of rock-forming silicate minerals in organic acids : simulated first-stage weathering of fresh mineral surfaces. *Amer. mineral.*, 55, pp. 2076-2094.
- HUFFMAN (E.O.), CATE (W.E.), DEMING (M.E.) - 1960. — Rates and mechanisms of dissolution of some ferric phosphates. *Soil Sci.*, 90, pp. 8-15.

- HUNTER (A.H.), COLEMAN (N.I.) - 1960. — Ion-exchange separations in the determination of some polyvalent metal ions in plant tissues. *Soil Sci.*, 90, pp. 214-218.
- HURAUULT (J.) - 1967. — L'érosion régressive dans les régions tropicales humides et la genèse des inselbergs granitiques. *I.G.N. Paris*, 68 p., XXIX pl.
- HUSSEIN (M.J.) - 1970. — Extractable aluminium content in some Hawaiian soils. *Pak. J. Sci. Ind. Res.*, 12 (3), pp. 217-221.
- HUTCHESON (T.B.) Jr, FREMON (J.F.) - 1965. — Longevity of soil reaction effects following lime and alun additions. *Agron. J.*, 57, pp. 89-90.
- HUTCHINSON (G.E.) - 1943. — The biogeochemistry of aluminium and certain related elements. *Quat. rev. Biol.* 181, pp. 1-29, pp. 128-153, pp. 242-262, pp. 331-363.
- HUTCHINSON (G.E.) - 1945. — Aluminium in soil plants and animals. *Soil Sci.*, 60, pp. 29-40.
- IARKOV (S.P.) - 1956. — Dynamique saisonnière de certains processus dans les sols. 6^e Cong. intern. *Sci. Sol*, Paris E, pp. 401-405.
- ILER (R.K.) - 1955. — The colloid chemistry of silica and silicates. *Cornell Univ. Press. Ithaca N.Y.*, 324 p.
- ILINA (N.S.) - 1958. — Géologie et genèse des bauxites de Bokson dans les monts Saïan. Bauxites, leur minéralogie, leur genèse. Moscou. *Trad. BRGM*, 20 p.
- IRVING (R.J.) - 1965. — Determination of aluminium by homogeneous precipitation of basic aluminium benzoate. *Talanta G.B.*, 12 (11), pp. 1646-1649.
- ISMAIL (F.T.) - 1970. — Biotite weathering and clay formation in acid and humid region, California. *Soil Sci.*, 109, 4, pp. 257-261.
- IVANOVA (I.), SIMOVA (L.) - 1966. — Photometric determination of aluminium in dolomite and magnesite. *Rudodobiv Met. (Sofia) Met.*, 21 (10), pp. 23-24.
- IVANOVA (YE.N.) - 1965. — Frozen Taïga soils of northern Yakutia. *Sov. Soil Sci.*, 7, pp. 733-744.
- IVANOVA (YE.N.), ROZO (N.N.), YEROKHINA (A.A.), NOGINA (N.A.), NOSIN (V.A.), UFIMTSEVA (K.A.) - 1961. — New materials on the general geography and classification of soils in the polar and boreal belts of Siberia. *Sov. Soil Sci.*, 11, pp. 1171-1181.
- JACKSON (M.L.) - 1956. — Soil chemical analysis : advanced courses. *Madison, Wisconsin*, p. 991.
- JACKSON (M.L.) - 1959. — Frequency distribution of clay minerals in major great soil groups as related to the factors of soil formation. *Proc. 6th nat. Conf. Clays and clay minerals*, pp. 133-143.
- JACKSON (M.L.) - 1960. — Structural role of hydronium in layer silicates during soil genesis. *Trans. 7th Int. Congr. Soil Sci. (Madison)*, 2, pp. 445-455.
- JACKSON (M.L.) - 1962. — Interlayering of expansible layer silicates in soils by chemical weathering. *Clays and clay minerals*, 13, pp. 29-46.
- JACKSON (M.L.) - 1963. — Aluminum bonding in soils : a unifying principle in soil science. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 27, pp. 1-10.
- JACKSON (M.L.) - 1965. — Clay transformation in soil formation during the quaternary. *Soil Sci.*, 99, 1, pp. 15-22.
- JACKSON (M.L.) - 1965. — Free oxides, hydroxides and amorphous-silicates in «Black C.A. Methods of soil analysis agronomy», 9, pp. 578-603.
- JACKSON (M.L.) - 1968. — Weathering of primary and secondary minerals in soils. *C.R. Congr. Intern. Sci. Soil (Adelaïde)*, IV, pp. 281-292.
- JACKSON (M.L.), SHERMAN (G.D.) - 1953. — Chemical weathering of minerals in soils. *Adv. in Agron.*, pp. 219-318.
- JACKSON (M.L.), TYLER (S.A.), WILLES (A.L.), BOURBEAU (G.A.) - 1948. — Weathering sequence of clay size minerals. *J. Phys. Chem.*, 52, pp. 1237-1262.
- JACKSON (M.L.), WITTIG (L.D.), PENNINGTON (R.P.) - 1950. — Segregation procedure for mineralogical analysis of soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 14, pp. 77-81.
- JACOBS (Th.) - 1968. — Adsorption des ions $H_2PO_4^-$ par la kaolinite. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 266, pp. 1635-1638.
- JAHN (R.E.) - 1958. — The Guataparo red soils of Northern Venezuela. *Soil Sci.* 86, 4, pp. 190-194.
- JANOT (C.), GIBERT (H.) - 1970. — Les constituants du fer dans certaines bauxites naturelles étudiées par effet Mössbauer. *Bull. Soc. Fr. mineral. cristallogr.* 93, pp. 213-223.
- JARKOV (S.P.) - 1956. — Dynamique saisonnière de certains processus dans les sols. *C.R. 6^e Conf. Internat. Sci. Sol (Paris)*, vol. E, pp. 401-405.
- JARVIS (N.L.), ELLIS (R. Jr), BIDWELL (O.W.) - 1959. — A chemical and mineralogical characterization of selected brunized, reddish prairie, grumosol and planosol soils developed in pre pleistocene materials. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 23, pp. 234-239.
- JASELSKIS (B.), BANDEMER (M.K.) - 1969. — Determination of micro and semi micro amounts of aluminium using the fluoride-activity electrode. *Analyt. Chem.*, 41 (6), pp. 855-857.
- JENNY (H.) - 1941. — The factors of soil formation. *McGraw Hill, New York*, 281 p.
- JENNY (H.) - 1961. — Reflexions on the soil acidity merry-go-round. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 25, pp. 428-433.
- JOELLEOVA (D.) - 1967. — Spectrophotometric determination of aluminium and iron in silicates with Ferron. *Silikaty*, 11 (1), pp. 35-43.
- JONAS (E.C.), ROBERSON (H.E.) - 1960. — Particle size as a factor influencing expansion of the three layer clay minerals. *Amer. Min.* 45, pp. 828-838.
- JONAS (E.C.), ROBERSON (H.E.) - 1966. — Structural charge density as indicated by montmorillonite hydration. *Clays and clay miner.*, pp. 223-230.
- JONES (L.H.) - 1961. — Aluminium uptake and toxicity in plants. *Plant and Soil* 13, pp. 297-310.
- JONES (L.H.), HENDRECK (K.A.) - 1963. — Effects of iron aluminium oxides on silica in solution in soils. *Nature (London)* 198, 4883, pp. 852-853.
- JONES (L.H.), MILNE (A.A.), ATTILL (P.M.) - 1964. — Dioctahedral vermiculite and chlorite in highly weathered red loams in Victoria Australia. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 28, pp. 108-112.
- JONES (L.H.), THURMAN (D.A.) - 1957. — The determination of Al in ash, soil and plant materials with Eriochrome Cyanine R. *Plant and Soil*, 9, pp. 131-142.
- JONGERIUS (A.) - 1964 ou 1970. — Quelques aspects morphologiques des phénomènes de regroupement dans les sols de Hollande. *Geoderma*, 4 p.
- JOULIA (F.), BONIFAS (M.), CAMEZ (Th.), MILLOT (G.), WEIL (R.) - 1958. — Analcimolites sédimentaires dans le continental intercalaire du Sahara central. Bassin du Niger A.O.F. *Bull. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine*, 11, 2, pp. 67-70.
- JUNG (J.) - 1963. — Précis de pétrographie. *Masson, Paris*, 319 p.
- JUNG (J.), ROQUES (M.) - 1952. — Introduction à l'étude zono-graphique des formations cristallophylliennes. *Bull. Serv. Carte Géologique de la France*, n° 235, t. 50, p. 62, Béranger, Paris.
- JUSTE (C.) - 1966. — Contribution à l'étude de la dynamique de l'aluminium dans les sols acides du Sud-Ouest atlantique. Application à leur mise en valeur (Thèse).
Première partie : *Ann. Agron.* 17, 2, pp. 157-188.
Deuxième partie : *Ann. Agron.* 17, 3, pp. 251-336.

- JUSTE (C.), DUTIL (P.) - 1965. — Quantités relatives de fer et d'aluminium dans les sols sableux des Landes de Gascogne. *Sci. Sol.*, 1, pp. 33-42.
- JUSTE (C.), HAMADI (M.) - 1963. — Acidité et aluminium échangeable dans quelques sols de la région Sud-Ouest atlantique. *C.R. Acad. Agric. Fr.* (Paris), 49, pp. 582-586.
- JUSTE (C.), HAMADI (M.) - 1963. — Quelques observations relatives aux taux d'aluminium échangeable des sols de Touyas. *Bull. AFES*, pp. 437-441.
- KADER (G.M.), AKHTYRTSVEV (V.V.) - 1969. — Accumulations and removal of amorphous silica and free alumina in solodized soils of the Oka-Don Lowland. *Sov. Soil Sci.*, 7, pp. 25-31.
- KALININA (N.E.), GILEVA (K.G.), KHMUTOVA (E.G.) - 1966. — Micro analysis of silicates. Issled. Prirod. Tekhn. Mineralobrasov. Mater. *Sovetskikh 7th Lvov*, 1964, pp. 61-66.
- KAMPATH (E.J.) - 1970. — Exchangeable aluminium as a criterion for liming leached mineral soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 24, pp. 444-446.
- KANNO (I.) - 1961. — Génesis and classification of main genetic soil types in Japan. I. Introduction and humic allophanic soils. *Bull. Kyushu agric. Expt. Sta.* 7, pp. 1-185.
- KAPEL (M.), SELBY (D.W.) - 1969. — Polarographic determination of aluminium with Alizarin. *Talanta*, 16 (7), pp. 915-920.
- KAPPEN (H.) - 1929. — Die Böden Azidität. *Verlag J. Springer*, Berlin, 363 p.
- KARAVAYEVA (N.A.) - 1965. — Arctic tundra soils of Bolshoy Lyakhovskiy island (North Yakutia). *Sov. Soil Sci.*, 2, pp. 121-132.
- KARAVAYEVA (N.A.), SOKOLOV (I.A.), SOKOLOVA (T.A.), TARGULYAN (V.O.) - 1965. — Peculiarities of soil formation in the tundra taiga frozen regions of eastern Siberia and the far east. *Sov. Soil Sci.*, 7, pp. 756-766.
- KARIM (A.) - 1954. — A mineralogical study of the colloid fractions of some great soil groups with particular references to illites. *J. Soil Sci.*, 5, 1, pp. 140-144.
- KARPINSKII (N.P.), SAMOKHVALO (S.G.) - 1967. — Verification of photometric methods for determining iron and aluminium in soils recommended by M.L. STAP. *Vestv. Sel'skokhoz. Nauki*, 12 (9), pp. 134-136.
- KARZHAVIA (N.A.) - 1958. — Bauxites du versant Est de l'Oural, et leur genèse. Les bauxites, leur minéralogie, leur genèse. *Moscou. Trad. BRGM*, 9 p.
- KASHANOV (M.S.) - 1969. — Lateritic weathered crust over amphibolites of the Yenisey range. *Intern. Geol. Rev.*, 11, 12, pp. 1405-1407.
- KASHANOV (M.S.) - 1971. — A new type of siberian bauxite deposit. *Doklad. Acad. Sci. U.R.S.S.* (Transl. Amer. Geol. Inst.) 199, pp. 157-159.
- KATO (Y.) - 1965. — Mineralogical studies of weathering products of granodiorite at Shinshiro city. III; weathering of primary minerals, mineralogical characteristics of weathered mineral grains. *Soil Sci. Pl. Nutr. (Tokyo)*, 11, 1, pp. 30-44.
- KATZ (A.) - 1968. — The direct and rapid determination of alumina and silica in silicate rocks and minerals by atomic absorption spectroscopy. *Amer. Mineral.*, vol. 53 1-2, pp. 283-289.
- KAURICHEV (I.S.) - 1967. — Formation de podzol et gleyification superficielle des sols. *Izvest. T.S. Kh. A. vyp.*, 2, pp. 119-127.
- KAURICHEV (I.S.), NOZDRUNOVA (YE. M.), YEVSEYEVA (R.P.) - 1969. — Content and forms of water soluble aluminium compounds in soil solutions. *Sov. Soil Sci.*, 9, pp. 68-78.
- KAUTZ (K.) - 1968. — Ein Vorkommen von Alumo hydrocalcit und Allophan bei Bergisch-Gladbach. *N. Jahrbuch f. Mineralogie Monatshefte*, pp. 351-358.
- KAWASAKI (H.), AOMINE (S.) - 1964. — Influence of pH on the formation of the hydroxy-Al montmorillonite complex. *Soil Sci. Pl. Nutr. (Tokyo)*, 10, 4, pp. 35-41.
- KAWASAKI (H.), AOMINE (S.) - 1965. — Hydroxy-Al complexes of montmorillonite and vermiculite and identification of montmorillonite-chlorite and vermiculite-chlorite in soils. *Soil Sci. Pl. Nutr. (Tokyo)*, 11, 1, pp. 24-29.
- KEHOE (J.K.), CURNOW (B.) - 1963. — Root growth of subterranean clover on some acid sandy soils in Victoria. *Austr. J. Exp. Agric. Anim. Husband.*, 3, pp. 11-16.
- KELLER (W.D.) - 1952. — Analcime in the Popo Agic member of Chugwater formation. *Journ. sed. Petrol.* 22, 2, pp. 70-82.
- KELLER (W.D.) - 1955. — The Principles of chemical weathering. *Lucas Bros. Columbia, Missouri*, 88 p.
- KELLER (W.D.) - 1958. — Argillation and direct bauxitisation in terms of concentration of hydrogen and metal cations at surface of hydrolysis Al silicates. *Bull. Amer. Petrol. Geol. Ass.*, 42, 2, pp. 233-253.
- KELLER (W.D.) - 1962. — Diagenesis in clay minerals. A review. *Clays and clay minerals*, pp. 136-157.
- KELLER (W.D.) - 1963. — Hydrothermal kaolinisation (endellitisation) of volcanic glassy rocks. *Clay and clay minerals*, 10, pp. 333-343.
- KELLER (W.D.) - 1964. — Soil clay mineralogy. A symposium Univ. North Carolina Press. 1964, 330 p. Processes of origin and alteration of clay minerals, pp. 3-76.
- KELLER (W.D.) - 1964. — The origin of high alumina clay minerals. A Review. 12th Nat. Conf. *Clays and clay min.*, pp. 129-151.
- KELLER (W.D.), BALGORD (W.D.), REESMAN (A.L.) - 1963. — Dissolved products of artificially pulverized silicate minerals and rocks. *J. Sedim. Petrol.*, 33, pp. 191-204.
- KELLERMAN (V.V.), TSYURUPA (I.G.) - 1967. — Methods for determining available elements in soil. *Agrokhimiya*, 1967, 6, pp. 101-106.
- KELLY (J.B.), MIDGLEY (A.R.) - 1943. — Phosphate fixation. An exchange of phosphate and hydroxyl ions. *Soil Sci.*, 55, pp. 167-176.
- KELLY (W.C.) - 1961. — Some data bearing on the origin of Jamaican bauxite. *Amer. J. Sci.*, 259, pp. 288-294.
- KENNEDY (G.C.) - 1959. — Phase relation in the system $Al_2O_3-H_2O$ at high temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.* 257, pp. 563-573.
- KERR (P.F.), KULP (J.L.) - 1948. — Multiple differential thermal analysis. *Amer. Miner.* 33, 7-8, pp. 387-419.
- KHERA (A.K.), STIENES (E.) - 1969. — Rapid determination of aluminium, manganese and sodium in soils by neutron activation analysis. *Agrochimica*, 13, pp. 524-529.
- KIMPE (C. de) - 1967. — Hydrothermal aging of synthetic aluminosilicates gels. *Clay Miner.*, 7, pp. 203-214.
- KIMPE (C. de) - 1969. — Crystallisation of kaolinite at low temperature from an aluminosilicic gel. *Clays and clay Miner.*, 17, pp. 37-38.
- KIMPE (C. de), FRIPIAT (J.J.) - 1968. — Kaolinite crystallisation from H exchanged zeolites. *Amer. Miner.*, 53, pp. 216-230.
- KIMPE (C. de), GASTUCHE (M.C.), BRINDLEY (G.W.) - 1961. — Zonic coordination in aluminosilicic gels in relation to clay minerals formation. *Amer. Miner.*, 46, pp. 1370-1381.
- KIMPE (C. de), GASTUCHE (M.C.), BRINDLEY (G.W.) - 1964. — Low temperature syntheses of kaolin minerals. *Amer. Min.*, 49, pp. 1-16.
- KIMPE (C. de), HERBILLON (A.), FRIPIAT (J.J.) - 1966. — Synthesis of analcite and clay minerals in relation to the reactivity of the starting materials. *Intern. Clay Conf. Proc. Jerusalem I*, pp. 109-119.

- KING (L.C.) - 1962. — The morphology of the earth. *Oliver and Boyd, London*, 699 p.
- KING (H.G.C.), PRUDEN (G.) - 1968. — Purification of commercial Alizarin Red S for the determination of aluminium in silicate minerals. *Analyst*, 93, pp. 601-605.
- KINOSHITA (K.), MUCHI (M.) - 1954. — Bauxitic clay derived from volcanic ash. *Mining inst. Kyushu Jour.*, 22, pp. 279-291.
- KISS (J.) - 1955. — Recherches sur les bauxites de Hongrie. *Acta. Geol. Acad. Sci. Hung.*, 111, 1-3, pp. 45-64.
- KITAGAWA (Y.) - 1971. — The unit particle of allophane. *Amer. Mineral.*, 56, pp. 465-475.
- KITTRICK (J.A.) - 1966. — The free energy of formation of gibbsite and $\text{Al}(\text{OH})_3$ from solubility measurements. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 30, pp. 595-597.
- KITTRICK (J.A.) - 1969. — Soil minerals in the Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O system and a theory of their formation. *Clays and clay Min.*, 17, pp. 157-168.
- KITTRICK (J.A.) - 1970. — Precipitation of kaolinite at 25 °C and 1 atm. *Clays Clay Min.*, 18, 5, pp. 261-269.
- KITTRICK (J.A.), JACKSON (M.L.) - 1954. — Electron microscope observations of the formation of aluminium phosphate crystals with kaolinite as the source of aluminium. *Science*, 120, 3117, pp. 508-509.
- KITTRICK (J.A.), JACKSON (M.L.) - 1955. — Application of solubility product principles to the variscite-kaolinite system. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 19, pp. 455-457.
- KITTRICK (J.A.), JACKSON (M.L.) - 1955. — Common ion effect on phosphate solubility. *Soil Sci.*, 79, pp. 415-421.
- KITTRICK (J.A.), JACKSON (M.L.) - 1955. — Rate of phosphate reaction with soil minerals and electrons microscope observations on the reaction mechanism. *Soil Sci. Soc. Proc.*, 19, pp. 292-295.
- KITTRICK (J.A.), JACKSON (M.L.) - 1956. — Electron microscope observations of the reaction of phosphate with minerals, leading to a unified theory of phosphate fixation in soils. *J. Soil Sci.*, 7, pp. 81-88.
- KLAGES (M.G.), SOUTHARD (A.R.) - 1968. — Weathering of montmorillonite during formation of a solodic soil and associated soils. *Soil Sci.*, 106, 5, pp. 363-368.
- KLAGES (M.G.), WHITE (J.L.A.) - 1957. — A chlorite like mineral in Indiana soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 21, pp. 16-20.
- KLASSOVA (N.S.) - 1967. — Rapid complexometric method for determining aluminium in small samples of minerals and rocks. *Zh. Analit. Khim.*, 22 (5), pp. 810-812.
- KOHLSCHÜTTER (V.) - 1919. — Über disperse Aluminiumhydroxyd. *I. Zeit. anorg. Chem.*, 105, pp. 1-25.
- KONONOVA (M.M.), ALEKSANDROVA (I.V.), TITOVA (N.A.) - 1964. — Decomposition of silicates by organic substances in the soil. *Sov. Soil Sci.*, 10, pp. 1005-1014.
- KONSTANTINOV (B.P.), OSHURKOVA (O.V.) - 1967. — Analysis of silicates. *Izv. Akad. Nauk SSSR ser. Khim.*, 8, pp. 1648-1655.
- KORBL (J.), PRIBIL (R.) - 1956. — Xylenol orange : New indicator for the EDTA titrations. *Chemist Analyst*, 45-4, pp. 102-103.
- KOROVKIN (M.A.) - 1960. — The response of maize to acidity of soils with different contents of available aluminium. *Izv. timiryazev S-SKH. Akad.*, 2, pp. 95-104.
- KOVDA (V.A.) - 1965. — Common features and differences in the history of the soils of the continents. *Sov. Soil Sci.*, 1, pp. 1-11.
- KOVDA (V.A.), SAMOYLOVA (YE. M.) - 1966. — A possible new understanding of the history of soils on the russian plains. *Sov. Soil Sci.*, 9, pp. 981-990.
- KOWALSKI (Z.), NAREBSKA (L.) - 1969. — Potentiometric determination of aluminium in silicates. *Chem. Anal. Polska*, 14 (2), pp. 259-266.
- KOZHUKHAROV (M.), GUSHEV (K.) - 1965. — Determination of exchangeable forms of Fe and Al in soil by Tamm's method. *Rastenievudni Nauki*, 2 (7), pp. 71-80.
- KRAUSS (K.A.), MOORE (G.) - 1950. — Adsorption of iron by anion exchange resins from hydrochloric acid solutions. *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, Dec., 5792, p.
- KRAUSKOPF (K.B.) - 1956. — Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. *Geoch. Cosmo. Acta.*, 10, pp. 1-26.
- KRAUSKOPF (K.B.) - 1966. — Introduction to geochemistry. *McGraw Hill*, New York, 721 p.
- KRAUT (H.), FLAKE (E.), SCHMIDT (W.), VOLMER (H.) - 1942. — Über das Aluminiumorthohydroxyd und seine Umwandlung in Bayerit. *Ber. deuts. Chem. Ges.* 75. pp. 1357-1372.
- KRAUT (H.), HUMME (H.) - 1931. — Über das Gel des Dialuminiumhydroxyds und seine Umwandlungen. (XIII, Mitteil. über Hydrate und Hydrolyse von R. Willstätter und H. Kraut). *Ber. deuts. Chem. Ges.*, 64, pp. 1697-1708.
- KREBS (R.D.), TEDROW (J.C.F.) - 1958. — Genesis of red-yellow podzolic and related soils in New Jersey. *Soil Sci.*, 85, 1, pp. 28-37.
- KREIDA (N.A.) - 1958. — Soils of the Eastern European toundras. *Sov. Soil Sci.*, 1, pp. 51-56.
- KRUPSKIT (A.M.), ALEKSANDROVA (A.M.), KHZNYAK (A.I.) - 1961. — Determination of mobile aluminium in soils. *Sov. Soil Sci.*, 10, pp. 1127-1130.
- KUBOTA (J.), WHITTIG (L.D.) - 1960. — Podzols in the vicinity of the Nelchina and Tazlina glaciers, Alaska. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 24, pp. 133-136.
- KULBICKI (G.) - 1959. — High temperature phases in sepiolite, attapulgite and saponite. *Amer. Min.*, 44, pp. 752-764.
- KUNDLER (P.) - 1959. — Zur Kenntnis der Resenpodzole und grauen Waldböden Mittel Russlands in Vergleich mit den soils lessivés des westlichen Europas. *Z. Pflanz. Düng. Bodenkn.*, 86 p.
- KUNZE (G.W.), TEMPLIN (E.H.), PAGE (J.B.) - 1955. — The clay mineral composition of representative soils from five geological regions of Texas. Third Nat. Conf. *Clays and clay Min.*, pp. 373-383.
- KURABAYASAI (S.), TSUCHITA (F.) - 1960. — Quantitative estimation of hydrated halloysite in volcanic ash beds. *Clay Sci.*, 1, pp. 15-22.
- KUTUZOVA (R.S.) - 1969. — Release of silica from minerals as a result of microbial activity. *Microbiology (URSS)*, 38, 4, pp. 596-602.
- LABROUE (L.) - 1971. — L'importance de l'alumine libre dans les sols neutres du Pic du Midi de Bigorre. Relation avec le phénomène de podzolisation. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, D, 273, pp. 615-618.
- LACROIX (A.) - 1911. — Les syénites néphéliniques de l'archipel de Los et leurs minéraux. *Niles Arch. Mus. Hist. Nat.* 5^e Série, t. III, 1 fasc., pp. 1-161.
- LACROIX (A.) - 1913. — Les latérites de Guinée et les produits d'altération qui leur sont associés. *Niles Arch. Mus. Hist. Nat.*, 5, pp. 255-358.
- LACROIX (A.) - 1926. — La Minéralogie de Madagascar. *Chal-lamel, Paris*. 3 t.
- LAFLAMME (Y.) - 1967. — Determination of Al in soils by atomic absorption spectroscopy. *At. Absorption Newsletter*, 6-3, 70-1.
- LAGACHE (M. ou Mme) - 1964. — Sur les conditions de formation de la boémite de la kaolinite et de la muscovite par altération de l'albite en présence de CO_2 à 200 °C. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 258, pp. 3515-3517.
- LAGACHE (M.), WYART (J.), SABATIER (G.) - 1963. — Sur la formation de kaolinite par altération de l'albite à 200 °C en présence de CO_2 . *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 256, pp. 2501-2503.

- LAHODNY (O.) - 1968. — Etude de quelques produits résultants de l'altération de la bauxite blanche yougoslave. *Bull. Groupe Franç. Argiles*, XX, 2, pp. 131-136.
- LAJOINIE (J.P.), BONIFAS (M.) - 1961. — Les dolérites du Konkouré et leur altération latéritique (Guinée Afrique Occidentale), *Bull. B.R.G.M.* 2, pp. 1-34.
- LAMOUREUX (M.) - 1966. — A propos de la formation des sols rouges méditerranéens sous climat humide et subhumide du Liban. *C.R. Conf. Sols méditer., (Madrid)*, pp. 285-296.
- LAMOUREUX (M.) - 1972. — Etude des sols formés sur roches carbonatées. Pédogenèse fersiallitique au Liban. *Mém. ORSTOM Paris*, 226 p.
- LAMOUREUX (M.), PAQUET (H.), PINTA (M.), MILLOT (G.) - 1967. — Notes préliminaires sur les minéraux argileux des altérations et des sols méditerranéens au Liban. *Bull. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine*, 20, 4, pp. 277-292.
- LANGMYHR (M.J.), PAUS (P.E.) - 1968. — Analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and the hydrofluoric acid decomposition technique. III. *Analysis of bauxite. Analytica Chim. Acta*, 43 (3), pp. 508-510.
- LANGMYHR (F.J.), PAUS (P.E.) - 1969. — Analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and the hydrofluoric acid decomposition technique VI-Analysis of feldspar. *Anal. Chim. Acta*, 45 (10), pp. 176-179.
- LAPADU-HARGUES (P.) - 1954. — Précis de minéralogie. Masson, Paris, 311 p.
- LAPPARENT (J. de) - 1909. — Etude comparative de quelques porphyroïdes françaises. *Bull. Soc. Fr. Min.*, 32, pp. 174-304.
- LAPPARENT (J. de) - 1927. — L'alumine hydratée des bauxites. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 184, p. 1661.
- LAPPARENT (J. de) - 1930. — Les bauxites de la France méridionale. *Mém. Carte Géol. France. Impr. Nat.* 187 p.
- LAPPARENT (J. de) - 1930. — Les minéraux des bauxites françaises. *Bull. Soc. Miner.* 53, pp. 255-273.
- LAPPARENT (J. de) - 1935. — Raisons géologiques de la formation des trois hydroxydes d'aluminium naturels. *C.R. Cong. Géol. Appl.*, pp. 375-379.
- LAPPARENT (J. de) - 1935. — Les hydroxydes d'aluminium des bauxites de l'Ayrshire. *Bull. Soc. Fr. Miner.*, 58, pp. 246-267.
- LAPPARENT (J. de) - 1941. — Logique des minéraux du granite. *Rev. Scient.*, pp. 285-292.
- LARSEN (E.S.), WHERRY (E.T.) - 1925. — Beidellite. A new mineral name. *J. Wash. Acad. Sci.* 15, pp. 465-466.
- LARSEN (J.E.), WARREN (G.F.), LANGSTON (R.) - 1959. — Effect of iron, aluminium and humic acid on phosphorus fixation by organic soils. *Proc. Soil, Sci. Soc. Amer.* 23, pp. 438-440.
- LAUBENGAYER (A.W.), WEISZ (R.S.) - 1943. — A hydrothermal study of the equilibria of the $Al_2O_3 - H_2O$ Systems. *Amer. Chem. Soc. J.* 65, pp. 247-250.
- LAVKULICK (L.M.) - 1967. — Soluble aluminium in soils and some factors affecting its magnitude. *Diss. Abstr.* 28 B, 1, 19 p.
- LEAVER (J.P.), RUSSELL (E.W.) - 1957. — The reaction between phosphate and phosphate fixing soils. *J. Soil Sci.* Vol. 8, pp. 113-126.
- LEFEBVRE-DROUET (E.) - 1966. — Bilan des cations échangeables en divers types de sols acides. *Ann. Agron.*, 17 (5), pp. 553-570.
- LEFEBVRE-DROUET (E.) - 1967. — Aluminium complexé à la matière organique dans différents sols acides. *C.R. Acad. Agric. Fr. (Paris)*, 53, pp. 926-932.
- LEHR (J.R.), FRAZIER (A.W.), SMITH (J.P.) - 1964. — A new calcium aluminium phosphate $CaAlH(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 28, pp. 38-39.
- LEITH (C.G.), CRAIG (R.M.) - 1965. — Mineralogical trends induced by deep residual weathering. *Amer. Miner.* 50, pp. 1957-1970.
- LELONG (F.) - 1964. — Etude minéralogique d'un profil d'altération sur roche granitique en guyane française. *Bull. Serv. Carte Géol. Als.-Lor.* 17, 4, pp. 263-286.
- LELONG (F.) - 1969. — Nature et genèse des produits d'altération de roches cristallines sous climat tropical humide. *Sci. de la Terre, Mém.* 14, 187 p., Nancy.
- LELONG (F.), BLANCHET (M.L.), GOVINDARAJU (K.) - 1967. — Détermination quantitative par voie chimique des constituants minéralogiques de produits argileux d'altération tropicale. *Bull. gr. Fr. Argiles*, 19-1, pp. 49-67.
- LELONG (F.), MILLOT (G.) - 1966. — Sur l'origine des minéraux micacés des altérations latéritiques diagenèse régressive. Minéraux en transit. *Bull. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine*, 19, 3-4, pp. 271-286.
- LENEUF (N.) - 1959. — L'altération des granites calco-alcalins et des granodiorites en Côte d'Ivoire forestière et les sols qui en sont dérivés. *Th. Sci. Paris. Publ. ORSTOM*, 210 p.
- LEONARD (A.J.), SEMAILLE (P.N.), FRIPIAT (J.J.) - 1967. — Structure and properties of amorphous silico-aluminas. IV. Differentiation of α and γ aluminas. *Proc. Brit. Ceram. Soc.* pp. 103-106.
- LEONARD (A.J.), SHO SUZUKI, FRIPIAT (J.J.), de KIMPE (C.) - 1964. — Structure and properties of amorphous silico-aluminas. I. Structure from X ray fluorescence spectroscopy and infra red spectroscopy. *J. Phys. Chem.* 68, pp. 2608-2617.
- LEONARD (A.J.), VAN CAUWELAERT (F.), FRIPIAT (J.J.) - 1967. — Structure and properties of amorphous silico-aluminas. III. Hydrated aluminas and transition aluminas. *J. Phys. Chem.* 71, pp. 695-708.
- LEPRUN (J.C.) - 1969. — Evolution géomorphologique de la vallée du Souron et de ses bordures voltaïques. *Faculté lettres Sci. Hum., Départ. Géog., Dakar, Miméo*, 49 p.
- LEROUX (J.), de VILLIERS (J.M.) - 1965. — The contribution of hydronium and aluminium ions to acidity of some Natal Soils. *S. Afr. J. Agric., Sci.* 8, pp. 1079-1089.
- LEROUX (J.), de VILLIERS (J.M.) - 1966. — Cation exchange capacity and degree of saturation with metal cations of highly weathered soils. *S. Afr. J. Agric. Sci.* 9, pp. 31-42.
- LETOUZEY (R.) - 1968. — Etude phyto-géographique du Cameroun. *Le Chevallier, Paris*, 511 p.
- LEVEQUE (A.) - 1967. — Les sols ferrallitiques de Guyane française. *Mém. ORSTOM, Paris*, 168 p.
- LEVERT (J.M.) - 1969. — Complexométrie et analyse des silicates. *Industrie chim. Belge*, 34 (4), pp. 287-300.
- LIEBIG (G.F. Jr), VANSELOW (A.P.), CHAPMAN (H.D.) - 1942. — Effects of aluminium on copper toxicity as revealed by solution-culture and spectrographic studies of citrus. *Soil Sci.*, 53, pp. 341-351.
- LIGON (W.S.), PIERRE (W.H.) - 1934. — Soluble aluminium studies. *Soil Sci.* 34, pp. 307-322.
- LIN (C.), COLEMAN (N.T.) - 1960. — The measurement of exchangeable aluminium in soils and clays. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 24, pp. 444-446.
- LINARES (J.), HUERTAS (F.) - 1971. — Kaolinite: synthesis at room temperature. *Science*, 171, 3974, pp. 896-897.
- LINDSAY (W.L.), PEECH (M.), CLARK (S.J.) - 1959. — Determination of aluminium ion activity in soil extracts. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 23, pp. 266-269.
- LINDSAY (W.L.), STEPHENSON (H.F.) - 1959. — Nature of reactions of mono-calcium phosphate monohydrate in soils. IV. Repeated reactions with metastable triple-point solution. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 23, pp. 440-445.
- LINDSAY (W.L.), STEPHENSON (H.F.) - 1959. — Nature of reactions of mono-calcium phosphate monohydrate in soils. II. Dissolution and precipitation reactions involving iron,

- aluminium, manganese and calcium. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 23, pp. 18-22.
- LINE (J.) - 1925. — Aluminium and acid soils. *J. Agric. Sc.* 16, pp. 335-364.
- LIPPENS (B.C.) - 1961. — Structure and texture of aluminas. *Delft, Waltman*. 179 p.
- LITTLE (I.) - 1964. — The determination of exchangeable aluminium in soils. *Austr. J. Soil Res.* 2, 1, pp. 76-82.
- LJUNGGREN (P.) - 1958. — A mineralogical examination of some soil samples from southern and central Honduras. *Kingl. Fysiol.* 28, 8, pp. 125-131.
- LLIBOUTRY (L.) - 1960. — Physique de base pour biologistes, médecins, géologues. *Masson, Paris*.
- LOMBARDI (G.) - 1967. — Ricerche sur roccie aluminiche del settore di tolfa-allumiere (lagio). *Period. Miner. Roma*. 36, pp. 399-462.
- LONGCHAMON (H.) - 1937. — Sur certaines caractéristiques de la sépiolite d'Ampandrandava et la formule de la sépiolite. *Bull. Soc. Franç. Mineral.* 60, pp. 232-276.
- LONGUET-ESCARD (J.) - 1950. — Fixation des hydroxydes par la montmorillonite. *C.R. 4^e Cong. Internat. Sci. Sol.* Vol. 3, pp. 40-44.
- LOUGHNAN (F.C.) - 1962. — Some considerations in the weathering of the silicate minerals. *J. Sedim. Petrol.* 32, 2, pp. 284-290.
- LOUGHNAN (F.C.) - 1966. — Analcite in the Newcastle coal measures sediments of the Sydney basin, Australia. *Amer. Miner.* 51, pp. 486-494.
- LOUGHNAN (F.C.) - 1969. — Chemical weathering of the silicate minerals. *Elsevier, New York*. 154 p.
- LOUGHNAN (F.C.), BAYLISS (P.) - 1961. — The mineralogy of the bauxite deposits near Weipa, Queensland. *Amer. Miner.* 46, pp. 209-217.
- LOUGHNAN (F.C.), GRIM (R.E.), VERNET (J.) - 1962. — Weathering of some triassic shales in the Sydney area. *J. Geol. Soc. Austral.* 8, 2, pp. 245-257.
- LOVE (J.D.), BLACKMAN (P.D.) - 1962. — Alunite on Aspen mountain, south western Wyoming, U.S., *Geol. Survey. Prof. Pap.* 450-0, pp. 11-15.
- LOVERING (T.S.) - 1959. — Significance of accumulator plants in rock weathering. *Bull. Geol. Soc. Amer.* 70, pp. 781-800.
- LOW (P.F.), BLACK (C.A.) - 1950. — Reactions of phosphate with kaolinite. *Soil Sci.* 70, 4, pp. 273-290.
- LOW (Ph.) - 1955. — The role of aluminium in the titration of bentonite. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 19, pp. 135-139.
- LOZET (J.M.), HERBILLON (A.J.) - 1971. — Fragipan soils of Condroz (Belgium): mineralogical, chemical and physical aspects in relation with their genesis. *Geoderma*, 5, pp. 325-343.
- LUCAS (J.) - 1962. — La transformation des minéraux argileux dans la sédimentation. Etudes sur les argiles du Trias. *Mém. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine*. 23, 202 p.
- LUCAS (J.), TRAUTH (N.) - 1965. — Etude du comportement des montmorillonites à haute température. *Bull. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine*. 18, pp. 217-242.
- LUCCA (V.) - 1966. — Contribution à la connaissance de la genèse de certaines bauxites de la Rép. Soc. de Roumanie. *Bull. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine*. 19, 3-4, pp. 287-295.
- LUNDBLAD (K.) - 1934. — Studies on podzols and brown forest soils. *Soil Sci.* 37, pp. 137-155.
- LYFORD (W.H.) - 1952. — Characteristics of some podzolic soils of north eastern United States. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 16, 3, pp. 231-235.
- MCCALEB (S.B.) - 1959. — The genesis of the red-yellow podzolic soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23, pp. 164-168.
- McKEAGUE (J.A.) - 1967. — An evaluation of 0,1 M pyrophosphate and pyrophosphate - dithionite in comparison with oxalate as extractant of the accumulation products in podzols and some other soils. *Can. J. Soil Sci.*, 47, pp. 95-99.
- McKEAGUE (J.A.), BRYDON (J.E.), MILES (N.M.) - 1971. — Differentiation of forms of extractable iron and aluminium in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35, 1, pp. 33-38.
- McKEAGUE (J.A.), DAY (J.H.) - 1966. — Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.*, 46, 1, pp. 13-22.
- McKENZIE (R.C.), MELDAU (R.), GARD (J.A.) - 1962. — The ageing of sesquioxide gels. II. Alumina gels. *Miner. Mag.*, 33, pp. 145-157.
- McKENZIE (R.C.), ROBERTSON (R.H.S.) - 1961. — Quantitative determination of halloysite, goethite and gibbsite. *Acta Univ. Carol. Geol. Suppl.*, 1, pp. 139-149.
- McLEAN (F.T.), GILBERT (B.E.) - 1928. — Aluminium toxicity. *Plant Physiol.*, 3, pp. 293-302.
- McLEAN (E.O.), HEDDLESON (M.R.), BARTLETT (R.L.), HOLLOWAYCHUK (N.) - 1958. — Aluminium in soil: I. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 22, pp. 382-387.
- McLEAN (E.O.), HEDDLESON (M.R.), POST (G.J.) - 1959. — Aluminium in soils. III. A comparison of extraction methods in soils and clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23, pp. 289-293.
- McLEAN (E.O.), HOURIGAN (W.R.), SHOEMAKER (H.E.), BHUMBALA (D.R.) - 1964. — Aluminium in soils. V. Form of aluminium as a cause of soil acidity and a complication of its measurement. *Soil Sci.*, 97 (2), pp. 119-126.
- McLEAN (E.O.), OWEN (E.J.) - 1969. — Effects of pH on the contribution of organic matter and clay to soil cation exchange capacities. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 6, pp. 855-858.
- McLEAN (E.O.), REICOVSKY (D.C.), LAKSHMANAN (C.) - 1965. — Aluminium in soils: VII. Interrelationships of organic matter, liming, and extractable aluminium with « permanent charge » (KCl) and pH-dependant cation exchange capacity of surface soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, pp. 374-378.
- McLEAN (E.O.), SHOEMAKER (H.E.), HOURIGAN (W.R.) - 1960. — Some effects of aluminium on lime requirements tests of soils. *Trans. 7th Intern. Cong. Soil Sci.*, (Madison) 2, pp. 142-151.
- McLEOD (L.B.), JACKSON (L.P.) - 1965. — Effect of concentration of the alumine ion on root development and establishment of legume seedlings. *Can. J. Soil Sci.* 45, 2, pp. 221-234.
- McLEOD (L.B.), JACKSON (L.P.) - 1967. — Water-soluble and exchangeable aluminium in acid soils as affected by liming and fertilization. *J. Soil Sci.*, 47 (3), pp. 203-210.
- MAKAWA SHIZUYA, KATO KIYOTISHI - 1968. — Photometric determination of aluminium in ferrous alloys with stilbazo. *Bunseki Kagaku*, 17 (1), pp. 70-75.
- MAGISTAD (O.C.) - 1925. — The aluminium content of soil solution and its relation to soil reaction and plant growth. *Soil Sci.*, 20, pp. 181-226.
- MAHILUM (B.C.), FOX (R.L.), SILVA (J.A.) - 1970. — Residual effects of liming on volcanic ash soils in the humid tropic. *Soil Sci.*, 109 (2), pp. 102-109.
- MAIGNIEN (R.) - 1958. — Le cuirassement des sols en Guinée. *Mém. Sér. Carte Géol. Alsace-Lorraine*, 16, 240 p.
- MAIGNIEN (R.) - 1966. — Compte rendu de recherches sur les latérites. *UNESCO, Paris*, 155 p.
- MAKITIE (O.) - 1968. — Aluminium extractable from soil by the acid ammonium acetate soil-testing method. Maataloustieteellinen. *Aikak.* 40 (2), pp. 54-59.
- MAKUMBI (L.) - 1972. — Contribution à la pédogenèse tropicale: Etude des sols développés sur chloritoschistes de Gangila (Zaire). *Thèse Sc. Agron. Univ. Cath. Louvain*. 81 p. et annexes.

- MANCINI (F.) - 1966. — On the elimination of the term « Mediterranean » in soil science. *C.R. Conf. Medit. des Sols. Madrid*, pp. 413-416.
- MARBOE (E.C.), BENTON (S.) - 1961. — A new interpretation of the ageing of aluminium hydroxide gels. *Silic. Indust.*, XXVI, 9, pp. 389-399.
- MARIC (L.) - 1969. — Relations génétiques entre la Terra Rossa et les bauxites dans le Karst des Dinarides en Yougoslavie. *Bull. Mus. Hist. Nat.* 2^e sér. t. 41, 3, pp. 770-777.
- MARSHALL (C.E.) - 1964. — The physical chemistry and mineralogy of soils. *J. Wiley and sons*. New York.
- MARSHALL (C.E.), McDOWELL (L.L.) - 1965. — The surface reactivity of micas. *Soil Sci.*, 99, pp. 115-131.
- MARTELL (A.E.), CALVIN (M.) - 1959. — Chemistry of the metal chelate compounds. *Prentice-Hall. Englewood Cliffs*, N.J., 613 p.
- MARTIN (A.E.), REEVE (R.) - 1960. — Chemical studies of podzolic illuvial horizons. IV. The flocculation of humus by aluminium. *J. Soil Sci.*, II, 2, pp. 369-381.
- MARTIN (D.) - 1966. — Etudes pédologiques dans le Centre Cameroun. *Mém. ORSTOM*, n° 19, Paris, 92 p., XLVI pl.
- MARTIN (D.), SEGALIN (P.) - 1966. — Notice explicative. Carte Pédologique du Cameroun oriental au 1/1 000 000^e. *Publ. ORSTOM*, 133 p.
- MARTIN (D.), SIEFFERMANN (G.), VALLERIE (M.) - 1966. — Sols rouges du Nord Cameroun. *Cah. ORSTOM, Sér. Pédol.* vol. IV, n° 3, pp. 3-28.
- MARTIN (H.), LAUDELOUT (H.) - 1963. — Thermodynamique de l'échange des cations alcalins dans les argiles. *J. Chim. Phys.* 60, pp. 1086-1099.
- MARTIN (J.P.), ERVIN (J.O.), SHEPHERD (R.A.) - 1966. — Decomposition of the iron, aluminium, zinc and copper salts or complexes of some microbial and plant polysaccharides in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 30, pp. 196-200.
- MARTIN (R.T.) - 1954. — Clay minerals of five New York soil profiles. *Soil Sci.* 77, 5 p.
- MARTIN (R.T.) - 1955. — Reference chlorite characterization for chlorite identification in soil clays. *Third Nat. Conf. clays and clay miner.*, pp. 117-145.
- MARTIN (R.T.) - 1955. — Reference chlorite characterization for chlorite identification in soil clays. *Third Nat. Conf. clays and clay miner.*, pp. 117-145.
- MARTIN (R.T.), RUSSELL (M.B.) - 1952. — Clay minerals of four southern New York soils. *Soil Sci.*, 74, 4 p.
- MARTIN-VIVALDI (J.C.), SANCHEZ-CAMAZANO (M.) - 1961. — A dioctahedral clay vermiculite in a soil from Saucelle Salamanca. *Clay Min. Bull.*, 4, pp. 299-306.
- MARTINS-PORTAS (C.A.), SANCHEZ-FURTADO (A.F.A.) - 1968. — Les concepts de « réserve minérale » et de « minéraux altérables » et leur utilisation dans la classification des sols. *C.R. 8^e Cong. Intern. Sci. Sol (Adelaïde)*. Vol. 3, pp. 1115-1124.
- MARTONNE (E. de) - 1940. — Traité de Géographie Physique, t. 1, A. Colin, Paris, 496 p.
- MASON (B.) - 1966. — Principles of geochemistry. 3^e Ed. *Wiley and Sons*, New York, 329 p.
- MASUI (J.), SHoji (S.) - 1967. — [Some problems on clay minerals of volcanic ash soils]. *Pedologist*. 11, 1, pp. 33-45 (résumé anglais).
- MATHIEU (Ph.), MONNET (C.) - 1970. — Apports chimiques par les eaux de pluie, en savane et sous forêt en climat inter-tropical (Côte d'Ivoire). *Mimeo. Centre ORSTOM Adiopodoumé*, 153 p.
- MATSUI (T.) - 1969. — Clay mineralogy of the volcanic ash soil profile on the southern foot of the Zao Volcanoes. *Misc. Rep. Res. Inst. Natur. Res.*, 71, pp. 22-31 (Tokyo).
- MATSUI (T.), SUGAWARA (M.) - 1960. — Determination of aluminium with EDTA. Back-titration with ferric iron with chromazurol S as indicator. *Japan Analyst.* 9 (8), pp. 706-707.
- MATSUSHIMA (T.), ONO (K.) - 1966. — Bauxite produced in Australia. Electron probe micro analyser determination of mineral impurities in bauxite. *Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho/Iho*, 22 (2), pp. 133-138.
- MAUREL (P.) - 1966. — Synthèse hydrothermale de la boehmite à 250°, 1 000 bars, dans le système Al_2O_3 , Fe_2O_3 , H_2O . *C.R. Acad. Sci., (Paris)* 263 D, 25, pp. 1925-1927.
- MAUREL (P.) - 1968. — Sur la présence de gibbsite dans les arènes du massif du Sidobre (Tarn) et de la Montagne Noire. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 266 D, pp. 652-653.
- MEAD (W.J.) - 1915. — Occurrence of the bauxite deposits of Arkansas. *Econ. Geol.*, 10, pp. 28-54.
- MEDLIN (J.H.), SUHR (N.H.), BODKIN (J.B.) - 1969. — Atomic absorption analysis of silicates employing $LiBO_3$ fusion. *Atom. Absorpt. Newsletter*, 6, n° 2, pp. 25-29.
- MEGAW (H.D.) - 1934. — The crystal structure of Hydrargillite, $Al(OH)_3$. *Zeits. Krist.* 87, pp. 185-204.
- MEHLICH (A.) - 1945. — Effect of type of soil colloid on cation adsorption capacity and on exchangeable hydrogen and calcium as measured by different methods. *Soil Sci.*, 60, pp. 289-304.
- MEHLICH (A.) - 1948. — Determination of cation and amion exchange properties of soils. *Soil Sci.* 66, 6, pp. 429-445.
- MEHLICH (A.) - 1957. — Aluminium, Iron and pH in relation to lime induced manganese deficiencies. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 21, pp. 625-628.
- MEHLICH (A.) - 1960. — Charge characteristics of soils. 7th intern congr. *Soil Sci., Madison*. vol. II, pp. 292-302.
- MEHLICH (A.) - 1964. — Influence of sorbed hydroxyl and sulfate on neutralization of soil acidity. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 28, pp. 492-496.
- MEHRA (O.), JACKSON (M.L.) - 1959. — Constancy of the sun of mica unit cell potassium surface, and interlayer surface in vermiculite-illite clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23, pp. 101-105.
- MEHRA (O.P.), JACKSON (M.L.) - 1960. — Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite citrate system buffered with sodium bicarbonate. 7th Nat. Conf. on clays and clay minerals, pp. 317-327.
- MEILHAC (A.) - 1970. — Origine et évolution des minéraux phylliteux dans les altérations des granites en pays tempéré. Bilan minéralogique et géochimique sur deux massifs des Vosges. Thèse Doct. 3^e cycle. *Fac. Sciences, Strasbourg*. *Mimeo.* 71 p.
- MEILHAC (A.), TARDY (Y.) - 1970. — Genèse et évolution des séricites, vermiculites et montmorillonites au cours de l'altération des plagioclases en pays tempéré. *Bull. ser. Carte Géol. Alsace-Lorraine*, 23, 3-4, pp. 145-161.
- MER (C.) - 1967. — Determination of aluminium in chalk by Chrome Azurol S. *Technica Liss.*, 42 (370), pp. 533-536.
- MERING (J.), PEDRO (G.) - 1969. — Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1. *Bull. Group. Franç. Argiles*. XXI, 1, pp. 1-30.
- MERRILL (G.) - 1921. — A treatise on rock weathering and soils. *MacMillan W.Y.*
- MERWE (C.R. Van Der), WEBER (H.W.) - 1963. — The clay minerals of south african soils developed from granite under different climatic conditions. *S. Afr. J. Agric. Sci.* 6, pp. 411-454.
- MERWE (C.R. Van Der), WEBER (H.W.) - 1965. — The clay minerals of south african soils developed from dolerite under different climatic conditions. *S. Afr. J. Agric. Sci.* 8, pp. 111-141.
- MESSING (J.H.L.) - 1965. — Extractable aluminium in steam-sterilized soils. *Nature G.B.*, 207, 4995, pp. 439-440.

- MEUNIER (P.) - 1936. — Sur la présence et la répartition de l'aluminium dans les tissus animaux. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 203, pp. 891-894.
- MEYROWITZ (R.) - 1969. — Direct micro-determination of silicon and aluminium in silicate minerals. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, n° 650B, pp. 136-139.
- MICHEL (P.) - 1969. — Les bassins des fleuves Sénégal et Gambie. Etude géomorphologique. Thèse Doct. Lettres. Fac. Lettres Strasbourg. *Miméo.*, 737 p.
- MIDDLETON (K.R.) - 1965. — Determination of aluminium and iron, and relation of aluminium to clay in certain tropical soils. *Soil Sci.*, 100, 5, pp. 361-367.
- MIGEON (G.) - 1936. — Contribution à l'étude de la définition des sépiolites. *Bull. Soc. Franç. Miner.*, 5, pp. 6-133.
- MIKHAYLOV (L.S.) - 1961. — Soil investigations in Northern Alaska. *Sov. Soil Sci.*, pp. 209-214.
- MILLER (R.J.) - 1965. — Mechanisms for hydrogen to aluminium transformations in clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, 1, pp. 36-39.
- MILLIGAN (X.O.), MCATEE (J.L.) - 1956. — Crystal structure of AlOOH and ScOOH . *J. Phys. Chem.*, 60, pp. 273-277.
- MILLIKEN (T.), MILLS (G.A.), OBLAD (A.G.) - 1950. — The chemical characteristics and structure of cracking catalysts. *Disc. Faraday Soc.*, 8, pp. 279-280.
- MILLOT (G.) - 1962. — Some geochemical aspects of weathering and sedimentation. *Phys. Sci. Some recent advances in France and the United States*. N.Y. University Press., pp. 159-169.
- MILLOT (G.) - 1964. — La géologie des argiles. *Masson, Paris*, 499 p.
- MILLOT (G.), BONIFAS (M.) - 1955. — Transformation isovolumétrique dans les phénomènes de latéritisation et bauxitisation. *Bull. ser. Carte Geol. Alsace-Lorraine*, 8, pp. 3-10.
- MILLOT (G.), CAMEZ (T.) - 1963. — Genesis of vermiculite and mixed-layered vermiculite in the evolution of the soils of France. *Clays and clay minerals*. n° 12. Pergamon Press., pp. 90-95.
- MILLOT (G.), CAMEZ (T.), WERNERT (P.) - 1957. — Evolution des minéraux argileux dans les loess et les lehms d'Aachenheim. *Bull. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine*, 10, 2, pp. 17-21.
- MILLOT (G.), FAUCK (R.) - 1971. — Sur l'origine de la silice des silicifications climatiques et des diatomites quaternaires du Sahara. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, t. 272, D, pp. 4-7.
- MILLOT (G.), LUCAS (J.), PAQUET (H.) - 1965. — Evolution géochimique par dégradation et aggradation des minéraux argileux dans l'hydrosphère. *Geol. Rund.*, 55, pp. 1-20.
- MILLOT (G.), PAQUET (H.), RUELLAN (A.) - 1969. — Néof ormation de l'attapulgite dans les sols à carapace calcaire de la basse Moulouya (Maroc oriental). *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 268 D, pp. 2771-2774.
- MILNE (G.) - 1935. — Some suggested units of classification and mapping, particularly for East African soils. *Soil Res.*, 4, pp. 183-198.
- MILNER (G.W.C.), TOWNEND (J.) - 1951. — The determination of aluminium in copperbase alloys. *Analyst*, 76, pp. 424-428.
- MIRASOL (J.J.) - 1920. — Aluminium as a factor in soil acidity. *Soil Sci.*, 10, pp. 153-219.
- MISUTCHI (M.) - 1968. — The properties and genesis of «Tora-Han» (tiger-like) soil on the high terrace, north of Akashi City. *Soil Sci. Pl. Nutr. (Tokyo)*, 14, 4, pp. 141-146.
- MITCHELL (R.L.) - 1964. — The spectrochemical analysis of soils, plants and related materials. Commonwealth Bureau of Soil Tech. Comm., n° 44 A.
- MITRA (R.P.), KAPOOR (B.S.) - 1968. — Acid character of hydrogen montmorillonite free from exchangeable aluminium ions. *Indian J. Chem.*, 6 (4), pp. 216-217.
- MIYAKE (K.) - 1916. — The toxic action of soluble Al salts. *J. Biol. Chem.*, 25, pp. 23-28.
- MIYAUCHI (N.), AOMINE (S.) - 1964. — Does «allophane B» exist in Japanese volcanic ash soils? *Soil Sci. pl. Nutr. Jap.*, 10, 5, pp. 199-203.
- MOHR (E.C.J.) - 1944. — Soils of Equatorial regions. *Ann. Arbor., Mich., U.S.A.*
- MOHR (E.C.J.), VAN BAREN (F.A.) - 1954. — Soils of Equatorial regions. *Intern. Publ. London, New York*.
- MOINEREAU (J.) - 1965. — Observations pédologiques sur les sols du massif volcanique des Coirons. *Bull. A.F.E.S.*, 6-7, pp. 188-223.
- MOINEREAU (J.) - 1966. — Etude des sols et paléosols du Bas-Vivarais. Thèse 3^e cycle, Paris, 164 p.
- MOLOT (L.A.), MUSTAFIN (I.S.), ZAGREBINA (R.F.) - 1966. — Determination of aluminium and iron when both are present with xylonol orange. *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Tekhnol.*, 9 (6), pp. 873-875.
- MONTEITH (N.H.), SHERMAN (G.D.) - 1962. — A comparison on the use of liming materials on a hydrol humic latosol and a humic ferruginous latosol in Hawaii. *Intern. Soil Conf. New Zealand*, pp. 584-587.
- MOORMAN (F.R.) - 1963. — Acid sulfate soils of the tropics. *Soil Sci.*, 95, 4, pp. 271-275.
- MOREY (G.W.), CHEN (W.T.) - 1955. — The action of hot waters on some feldspars. *Amer. Miner.*, 40, pp. 996-1000.
- MORGAN (M.F.) - 1941. — Chemical soil diagnosis by the universal soil testing system. Connecticut Agric. Exp. Sta. *Bull.*, 450 p.
- MORIE (G.P.), SWEET (T.R.) - 1966. — Determination of aluminium and iron by solvent extraction and gas chromatography. *Anal. chim. Acta*, 34 (3), pp. 314-321.
- MOSCHLER (W.W.), JONES (G.D.), THOMAS (G.W.) - 1960. — Lime and soil acidity effects on alfalfa growth in a red-yellow podzolic soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 24, pp. 507-509.
- MOSES (J.H.), WILSON (M.D.) - 1963. — Bauxite deposits of British Guiana and Surinam in relation to underlying sediments suggesting a two step origin. *Econ. Geol.*, 58, pp. 250-262.
- MOSHIER (R.W.), SCHWARBERG (I.E.) - 1966. — Determination of iron, copper and aluminium by gas-liquid chromatography. *Talanta*, 13 (3), pp. 445-456.
- MOSKAL (S.) - 1959. — The effect of mobile aluminium on phosphorous uptake by oats. *Roczn. Gebozn.*, 8, 2, pp. 39-93.
- MOSKAL (S.) - 1959. — The effect of fertilizing in the presence of mobile aluminium in the soils. *Roczn. Gebozn.*, 8, pp. 65-80.
- MOTTA (F.), ROCH (E.) - 1962. — Bauxites d'Espagne. Observations et interprétations. *Act. Géol. Acad. Sci. Hung.*, VII, 3-4, pp. 285-291.
- MUIR (A.) - 1951. — Notes on the soils of Syria. *J. Soil Sci.*, 2, 2, pp. 163-182.
- MUKHERDKAR (A.J.), KULKARNI (S.B.), CHAPLIKAR (K.P.) - 1966. — Simultaneous spectrophotometric determination of iron (III) and aluminium (III) with 8-quinolinol. *J. Univ. Poona Sci. Technol.*, 32, pp. 47-52.
- MUKHERJEE (J.N.) et al. - 1947. — Libération de H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} ions from clay minerals on repeated salt treatments and desaturations. *Coll. Sci.*, 2, pp. 247-256.
- MUKHERJEE (J.N.), CHATTERJEE (B.), RAY (A.) - 1948. — Liberation of H^+ , Al^{3+} , and Fe^{3+} ions from pure clay minerals on repeated salt treatments and desaturations. *Jour. Coll. Sci.*, 3, pp. 437-443.
- MULJADI (D.), POSNER (A.M.), QUIRK (J.P.) - 1966. — The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudo boehmite I. The isotherm and the effect of pH on adsorption. *J. Soil Sci.*, 17, pp. 212-229.

- MUMBRUN (L.E. de) - 1960. — Crystalline and amorphous soil minerals of the Mississippi coastal terrace. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 24, pp. 185-189.
- MUMBRUN (L.E. de) - 1963. — Conversion of mica to vermiculite by potassium removal. *Soil Sci.*, 96, pp. 275-276.
- MUMBRUN (L.E. de), CHESTERS (G.) - 1964. — Isolation and characterisation of some soil allophanes. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 28, 3, pp. 355-359.
- MURRAY (J.), RENARD (A.F.) - 1891. — Report on deep sea deposits. Report on the scientific results of the voyage of H.M.S., Challenger during the years 1873-1876. *Neill and Co Edinburgh*, 520 p.
- MURRAY (H.H.), LEININGER (R.K.) - 1956. — Effect of weathering on clay minerals. Clays and clay minerals. NAS-NRC. *Washington Publ.*, 456, pp. 340-347.
- MURRAY (J.W.), DIETRICH (R.V.) - 1956. — Brushite and taranakite from Pig hole cave, Giles county Virginia. *Amer. Miner.*, 41, pp. 616-626.
- MUTAKAR (V.K.) - 1965. — The effects of added aluminium on some soil microbial processes and on the growth of oats (*Avena sativa*). *Diss. Abstr.*, 26, 1845 p.
- NAGELSCHMIT (G.), DESAI (D.), MUIR (A.) - 1940. — The minerals in the clay fractions of a black cotton soil and a red earth from Hyderabad, Deccan State. *Ind. J. Agric. Sci.*, 30, pp. 639-653.
- NAGGAR (M.H.), ATHERTON (M.P.) - 1969. — X-Ray spectro chemical analysis of small samples of silicate minerals. *Chem. Geol.*, 5 (2), pp. 107-120.
- NAKAIDZE (E.K.) - 1965. — Water regime of typical cinnamon-brown soils of Georgia. *Sov. Soil Sci.*, pp. 1288-1296.
- NEAU (G.) - 1967. — Note préliminaire sur les argiles du Haut-Var. *Bull. Soc. Géol. Fr.* IX (4), pp. 652-656.
- NESTORIDIS (A.) - 1970. — Rapid complexometric determination of aluminium and titanium in common ores and silicates. *Anal. Chim. Acta*, 49, pp. 335-341.
- NICHOLS (G.D.) - 1963. — Environmental studies in sedimentary geochemistry. *Sci. Prog.* 51, 201, pp. 12-31.
- NICOLAS (J.) - 1968. — Nouvelles données sur la genèse des bauxites à mur karstique du sud-est de la France. Leur origine latéritique, leur transport et leur dépôt en milieu aqueux sous forme de bauxite déjà constitués. — *Mineral. Deposita (Berlin)*, 3, pp. 18-33.
- NICOLAS (J.) - 1969. — Problème de la genèse des bauxites à mur karstique en France. Preuves pétrographiques, paléontologiques et géochimiques de la nature sédimentaire des formations bauxitiques de Provence. *Ann. Inst. géol. publ. hung. LIV*, 3, pp. 135-164.
- NICOLAS (J.), BELINGA (S.) - 1969. — Contribution à l'étude de l'origine et de l'évolution des bauxites de l'Adamaoua. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 268, D, pp. 1157-1160.
- NICOLAS (J.), ESTERLE (M.) - 1965. — Position et âge de la bauxite karstique d'Ollières (Var) ; présence de gastéropodes dans la bauxite de Mazaugues (Var). *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 260, pp. 3722-3723.
- NICOLAS (J.), HIERONYMUS (B.) - 1967. — Précisions sur les modes de passage de la bauxite du Var à ses différents toits et sur les variations de faciès. Interprétation sédimentologique. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 264, pp. 29-32.
- NICOLAS (J.), HIERONYMUS (B.) - 1969. — Contribution de la minéralogie et de la géochimie à l'étude de la genèse et du dépôt des bauxites de Provence. Exemple du synclinal Val-Pins. *Bull. Soc. Fr. Cérâm.* 82, pp. 49-67.
- NICOLAS (J.), HIERONYMUS (B.), KOTSCHUBEY (B.) - 1969. — Kaolinisation et formation d'argiles « flint » par résilicification et déferfification de la bauxite du Var sous l'influence de toits sableux et gresseux du Valdo-Fuvélien. *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 268, D, pp. 2862-2864.
- NICOLAS (J.), KERSABIEC (A.M. de) - 1970. — Dégénération actuelle de la bauxite à mur karstique du Sud-Est de la France. Recherches sur le mode de transport, par les eaux de l'alumine, du fer et de la silice. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, t. 270 D, pp. 1739-1742.
- NICOLAS (J.), LECOLLE (M.) - 1966. — Nouvelles hypothèses concernant le mode de transport et de dépôt de la bauxite de Mazaugues (Var). *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 263 D, pp. 224-227.
- NICOLAS (J.), LECOLLE (M.) - 1968. — Essai de reconstitution paléogéographique de la Provence au Crétacé supérieur. Position et âge possibles de la roche-mère de la latérite d'où provient la bauxite. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 266, pp. 445-448.
- NICOLAS (J.), LECOLLE (M.), HIERONYMUS (B.) - 1966. — Nouvelles preuves de l'origine sédimentaire de la bauxite du Var et interprétation biorhexistatique de leur dépôt. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 263, pp. 1689-1691.
- NICOLAS (J.), ROBERT (P.) - 1971. — Contribution à l'étude des bauxites karstiques de l'Hélikon (Grèce). Remaniements de ces dernières, relations avec la « terra rossa ». *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 273 D, pp. 847-849.
- NICOLAS (J.), VERDIER (J.) - 1964. — Sur l'altération des roches acides de la Sierra de Imataca (Rio Caroni, Guyane Venezuelienne). *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 258, pp. 5922-5924.
- NICOLAS (J.), VERDIER (J.) - 1965. — Contribution à l'étude géochimique de l'altération des terrains métamorphiques de la « Sierra de Imataca » (Rio Caroni - Guyane Venezuelienne). *Rev. Géol. Phys. et Géol. Dynam.* VII, 4, pp. 311-321.
- NIERBUDE (E.A.) - 1964. — Dégénération et genèse des minéraux dans le granite alcalin dans les conditions tropicales humides. *C.R. VIII^e Cong. Intern. Sci. Sol.* (Bucarest), VII, pp. 90-92.
- NIKOLAEV (V.M.), BAGRETISOV (V.F.), LEBEDEV (S.M.) - 1963. — Replacement of hydrogen ions with magnesium and aluminium ions in vermiculite. *Sov. Soil Sci.*, 8, pp. 773-776.
- NISHIKAWA (Y.), HIRAKI (R.), MORISHIGE (K.), SHIGEMITSU (T.) - 1967. — Fluorometric determination of aluminium and gallium with lumigallion. *Bunseki Kagaku*, 16, pp. 692-697.
- NOLL (W.) - 1936. — Über die Bildungsbedingungen von Kaolinit, Montmorillonit, Sericit, Pyrophyllit und Analcim. *Mineralog. U. Petrog. Mitt.* 48, pp. 210-247.
- NORRISH (K.), HUTTON (J.T.) - 1969. — X-Ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33 (4), pp. 431-453.
- NORTON (F.H.) - 1939. — Hydrothermal formation of clay minerals in the laboratory. *Amer. Miner.*, 24, 1, pp. 1-17.
- NOVIKOFF (A.) - 1969. — L'altération dans le massif du Chaillu. *Cahier N° 2. Méthodes et généralités sur l'altération*, pp. 35-53.
3. Altération des roches éruptives et métamorphiques acides, type R, riches en gibbsite, pp. 54-89.
6. Silicification de la gibbsite, pp. 185-228.
7. Altération des roches basiques, pp. 231-275.
- NOVIKOFF (A.) - 1970. — Altération des micas en zone ferrallitique. Massif du Chaillu. Rep. Pop. Congo. *Centre ORSTOM Brazzaville MC 169*. Miméo. 11 p.
- NYE (P.) - 1955. — Laboratory studies on the development of a typical catena of granitic gneiss. *J. Soil Sci.*, 6, 1, pp. 63-72.
- NYE (P.), CRAIG (D.), COLEMAN (N.T.) - 1961. — Ion exchange equilibria involving aluminium. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 25, pp. 14-17.
- NYUN (M.A.), MCCAULEY (S.B.) - 1955. — Lateritic soils of North Carolina Piedmont regions : Davidson and Hiawassa series. *Soil Sci.*, 80, 1, pp. 27-41.

- OBERLIN (A.) - 1972. — Formation de kaolinite par réaction entre un hydroxyde d'aluminium mal cristallisé et une solution de silice. *C.R. Acad. Sci. (Paris.)*, 274, pp. 3493-3495.
- OBERLIN (A.), COUTY (R.) - 1970. — Conditions of kaolinite formation during alteration of some silicates by water at 200 °C. *Clays and clay minerals*, 18, 6, pp. 347-356.
- OBLAD (A.G.), MILLIKEN (T.H. Jr), MILLS (G.A.) - 1951. — Chemical characteristics and structure of cracking catalysts. *Adv. Catalysis III*, pp. 199-247.
- OBOLENSKAIA (L.I.) - 1948. — The action of phosphates and lime on virgin soils with a high content of mobile aluminium. *Pochvov.*, pp. 62-69.
- OCIEN (A.), KHERA (A.K.) - 1968. — Spectrophotometric determination of traces of aluminium in soil extracts. *Acta Agric. Scand.*, 18, 1-2, pp. 91-94.
- OKAMOTO (G.), OKURA (T.), GOTO (K.) - 1957. — Properties of silica in water. *Geoch. Cosmo. Acta*, 12, pp. 123-132.
- OKURA (T.), GOTO (K.), YOTUYANGI (T.) - 1962. — Forms of aluminium determined by an 8-quinolinate extraction method. *Anal. Chem.*, 34, 4, pp. 581-582.
- OLLAT (C.), PELLOUX (P.) - 1957. — Analyse d'un sol ou d'une argile par attaque aux trois acides. *ORSTOM, multigr.*, 16 p.
- OLLIER (C.D.) - 1960. — The inselbergs of Uganda. *Z. Geomorph.* 4, 1, pp. 43-52.
- OLLIER (C.D.) - 1969. — Weathering. *Oliver and Boyd Edinburgh*. 304 p.
- OMANG (S.H.) - 1969. — A rapid fusion method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*, 16, n° 2, pp. 225-230.
- ORCEL (J.) - 1927. — Composition chimique des chlorites. *Bull. Soc. Fr. Miner.*, 50, pp. 75-454.
- ORLOVA (P.V.) - 1958. — Lithologie, conditions de formation et de répartition des bauxites de Bokson. In «les Bauxites, leur minéralogie, leur genèse». *Moscou. Transl. BRGM*. 31 p.
- OTOMO (M.) - 1963. — The spectrophotometric determination of aluminium with Xylenol Orange. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 36 (7), pp. 809-813.
- PAGE (A.L.), BINGHAM (F.T.) - 1962. — Determination of Al III in plant materials and Soil extracts. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* 26, pp. 351-355.
- PA HO HSU - 1963. — Effect of initial pH, phosphate and silicate on the determination of aluminium. *Soil. Sci.* 96, 4, pp. 230-238.
- PA HO HSU - 1964. — Absorption of phosphate by aluminium and iron in soils. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* 28, pp. 474-478.
- PA HO HSU - 1966. — Formation of gibbsite from ageing hydroxy-aluminium solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 30, pp. 173-176.
- PA HO HSU - 1967. — Effect of salts on the formation of bayerite versus pseudo-boehmite. *Soil Sci.*, 103, 2, pp. 101-110.
- PA HO HSU, BATES (T.F.) - 1964. — Fixation of hydroxy-aluminium polymers by vermiculite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 28, pp. 163-169.
- PA HO HSU, RENNIE (D.A.) - 1962. — Reaction of phosphates in aluminium systems. Adsorption of phosphates by X-ray amorphous aluminium hydroxide. II. Precipitation of phosphate by exchangeable aluminium on a cation exchange resin. *Can. J. Soil Sci.*, 42, pp. 197-221.
- PA HO HSU, RICH (C.I.) - 1960. — Aluminium fixation in a synthetic cation exchanger. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 24, pp. 21-25.
- PAPASTAMATIOU (J.) - 1963. — Les gisements de bauxites en Grèce. *Symposium Bauxites, oxydes et hydroxydes d'aluminium. Zagreb* 1, pp. 284-293.
- PAPÉE (D.), TERTIAN (R.), BIAIS (R.) - 1958. — Recherches sur la constitution des gels et hydrates cristallisés d'alumine. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11, 12, pp. 1301-1310.
- PAQUET (H.) - 1970. — Evolution géochimique des minéraux argileux dans les altérations et les sols des climats méditerranéens et tropicaux à saisons contrastées. (Thèse 1969). *Mém. Serv. Cart. géol. Als.-Lorr.*, n° 30. Strasbourg, 210 p.
- PARFENOVA (Ye. I.), YARILOVA (Ye. A.) - 1960. — The problem of lessivage and podzolization. *Sov. Soil Sci.*, 9, pp. 913-925.
- PARHAM (W.E.) - 1969. — Formation of halloysite from feldspars: low temperature artificial weathering versus natural weathering. *Clays clay min.*, 17, 1, pp. 13-22.
- PARKS (G.A.) - 1972. — Free energies of formation and aqueous solubilities of aluminium hydroxides and oxide hydroxides at 25 °C. *Amer. Miner.*, 57, pp. 1163-1189.
- PASOVSKAJA (G.B.) - 1965. — Conductimetric determination of aluminium in the presence of iron, calcium and magnesium. *Zh. Analit. Khim.*, 20 (3), pp. 392-394.
- PATEL (J.M.), MEHTA (B.V.) - 1961. — Soil phosphorus fractionation studies. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 25, pp. 190-192.
- PATERSON (J.W.) - 1965. — The effect of aluminium on the absorption and translocation of calcium and other elements in young corn. *Diss. Abst.*, 25, pp. 6142-6143.
- PATTERSON (S.H.) - 1967. — Bauxite reserves and potential aluminium resources of the world. *Géol. Surv. Bull.*, 1228, 176 p.
- PATTERSON (S.H.), ROBERSON (C.E.) - 1961. — Weathered basalt, in the eastern part of Hawaii. *U.S. Geol. Surv. paper* 219, pp. 195-198.
- PAUL (J.) - 1966. — Simultaneous determination of iron and aluminium in plant tissues and soil extracts. *Mikrochem. Acta*, 6, pp. 1075-1081.
- PAULI (C.W.) - 1966. — Some recent developments in biogeochemical research. *Bull. Carte Geol. Als.-Lorr.*, 19, pp. 3-4, 221-240.
- PAULING (L.) - 1930. — The structure of chlorites. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 16, 578 p.
- PAULING (L.) - 1960. — The nature of the chemical bond, the structures of molecules and crystals. *Cornell. Univ. Press, Ithaca, N.Y.* 644 p.
- PAULING (L.) - 1966. — Chimie générale, Dunod, Paris, 728 p.
- PAVER (H.), MARSHALL (C.E.) - 1934. — The role of aluminium in the reaction of clays. *J. Soc. Cem. Ind.*, 53, pp. 750-760.
- PCHELINTSEV (D.A.) - 1967. — Determination of small amounts of aluminium and ferric oxides in various materials in separate sample. *Inst. Geol. Rud. Mestorozkd. Petrogr. Mineral Geokhim.*, pp. 9-12.
- PCHELINTSEV (D.A.) - 1967. — Spectrophotometric micro-method for determining SiO_2 , $\rightarrow\text{Al}_2\text{O}_3$, $\rightarrow\text{Fe}_2\text{O}_3$ and TiO_2 in silicates. *Inst. Geol. Rud. Mestorozkd. Petrogr. Mineral Geokhim.*, pp. 12-32.
- PEARSON (R.W.), ENSMINGER (L.E.) - 1948. — Types of clay minerals in Alabama soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* 13, pp. 153-156.
- PECROT (A.), GASTUCHE (M.C.), DELVIGNE (J.), VIELVOYE (L.), FRIPIAT (J.J.) - 1962. — L'altération des roches et la formation des sols au Kivu. (Rép. du Congo). *Pub. INEAC*, 92, 90 p.
- PEDRO (G.) - 1964. — Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines. *Ann. Agron.* 15, 2, pp. 75-192. 15, 3, pp. 243-333. 15, 4, pp. 339-456.
- PEDRO (G.) - 1964. — Principes géochimiques de la pédogenèse. Incidences minéralogiques. *C.R. 8^e Congr. Intern. Sci. (Bucarest)*, III, pp. 1087-1094.

- PEDRO (G.) - 1965. — La classification des minéraux argileux. *Ann. Agron. mem. Hors sér.* 108 p.
- PEDRO (G.) - 1966. — Essai sur la caractérisation géochimique des différents processus zonaux résultants de l'altération des roches superficielles (cycle aluminosilicique). *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 262 D, 17, pp. 1828-1831.
- PEDRO (G.) - 1967. — Sur l'évolution chimique des roches dans les conditions superficielles. *C.R. 91^e Congr. Nat. Soc. Sav. Gauthier-Villars et Biblioth. Nat.*, II, pp. 129-139.
- PEDRO (G.) - 1967. — Commentaires sur la classification et la nomenclature des minéraux argileux (A propos de la 2^e Conf. Intern. sur les argiles, Jérusalem, 1966). *Bull. Gr. Franç. Argiles*, XIX, 1, pp. 69-86.
- PEDRO (G.) - 1968. — Distribution des principaux types d'altération chimique à la surface du globe. Présentation d'une esquisse géographique. *Rev. Géog. Phys. et Géol. dynam.*, X, 5, pp. 457-470.
- PEDRO (G.) - 1968. — Notes sur le type d'altération superficielle caractérisant les projections volcaniques récentes du Puy-de-la-Vache (Massif Central). Conséquences géochimiques. *Bull. Assoc. Franç. Et. Sol.*, 3, pp. 17-20.
- PEDRO (G.) - 1968. — Contribution expérimentale à l'étude du rôle du calcaire dans l'évolution géochimique des sols. *C.R. 9th Intern. Congr. Soil Sci. (Adelaide)*, IV, pp. 511-522.
- PEDRO (G.) - 1969. — Essai d'évaluation de la vitesse d'hydrolyse d'une kaolinite, en conditions expérimentales « latéritiques ». *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, D, 269, pp. 2517-2519.
- PEDRO (G.) - 1970. — Sur l'altération des matériaux calcaires en conditions « latéritiques ». Etude expérimentale de l'évolution d'une marne illitique. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 270, D, pp. 36-38.
- PEDRO (G.), BERRIER (J.) - 1966. — Sur l'altération expérimentale de la kaolinite et sa transformation en boehmite par lessivage à l'eau. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 262 D, pp. 729-732.
- PEDRO (G.), BERRIER (J.), TESSIER (D.) - 1970. — Recherches expérimentales sur l'altération « allitique » des argiles diocatédrées de type kaolinite et illite. *Bull. groupe franç. Argiles*, t. XXII, pp. 29-50.
- PEDRO (G.), JAMAGNE (M.), BEGON (J.C.) - 1969. — Mineral interactions and transformations in relation to pedogenesis during the quaternary. *Soil Sci.*, 107, 6, pp. 462-469.
- PEDRO (G.), LUBIN (J.C.) - 1968. — Etudes sur l'évolution géochimique de gels aluminosiliciques et la formation des hydroxydes d'aluminium en conditions de libre drainage. *Ann. Agron.*, 19, (3), pp. 293-347.
- PEDRO (G.), LUBIN (J.C.) - 1968. — Sur l'évolution des gels aluminosiliciques en milieu lessivé : influence de la nature des agents d'altération sur l'édification de gibbsite ou boehmite au sein des produits éluviaux. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 266, D, 551-554.
- PEGUY (CR. P.) - 1961. — Précis de climatologie. *Masson, Paris*, 347 p., en 1970, 2^e édit. 468 p.
- PEI-YUAN CHEN - 1969. — Occurrence and genesis of kaolin minerals from Taiwan. Part I, Kaolinite halloysite and allophane. *Proc. Geol. Soc. China (Taiwan)*, 12, pp. 30-48.
- PELISEK (J.) - 1947. — The nature of forest soils on Bites gneiss in the foot hills of the Bohemian-Moravian plateau. *Lesnika Prace*, 2, pp. 41-52.
- PENDLETON (R.L.) - 1941. — Laterite or « Sila Laeng » a peculiar formation. *Thai Sci. Bull.* 3, pp. 61-77.
- PERELMAN (A.I.) - 1967. — Geochemistry of epigenesis. *Plenum Press, N.Y.*, 266 p.
- PERINET (G.) - 1964. — Sur la minéralogie des argiles bauxitiques de Peygros (Var). *Bull. Soc. Franç. Miner. Crist.*, 87, pp. 542-546.
- PERKINS (A.T.) - 1948. — Kaolin and treated kaolins and their reactions. *Soil Sci.*, 65, pp. 185-191.
- PERKINS (A.T.), DRAGSDORF (R.D.), BHANGOO (M.S.) - 1957. — Reactions between phosphates and kaolinite decomposition products. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 21, pp. 154-157.
- PERKINS (A.T.), KING (H.H.) - 1944. — Phosphate fixation by soil minerals : micas and related groups. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 8, pp. 154-158.
- PERKINS (H.F.), TIWARI (S.C.), TAN (K.H.) - 1971. — Characterization and classification of a highly weathered soil of the southern Piedmont. *Soil Sci.*, 111, pp. 119-123.
- PETKOV (I.A.) - 1965. — Chemical and mineralogical composition of separates of thick and leached chernozem in the central chernozem reservation. *Sov. Soil Sci.*, 13, pp. 1536-1547.
- PEYRONNET (Ph. de) - 1966. — Un gisement de bauxite du Taurus méridional. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 262 D, 733-736.
- PEYRONNET (Ph. de) - 1969. — Origine des bauxites d'Alanya (Turquie méridionale). *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 268 D, pp. 1001-1003.
- PIAS (J.) - 1958. — Transgressions et régressions du lac Tchad à la fin de l'ère tertiaire et au quaternaire. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 246, pp. 800-803.
- PIAS (J.) - 1968a. — Contribution à l'étude des formations sédimentaires tertiaires et quaternaires de la cuvette tchadienne et des sols qui en dérivent. *Cah. ORSTOM Ser. Pédol.*, vol. VI, n° 3-4, pp. 367-377.
- PIAS (J.) - 1968b. — Les formations sédimentaires tertiaires et quaternaires de la cuvette tchadienne et les sols qui en dérivent. *Mém. ORSTOM*, n° 43, Paris, p. 408.
- PICKERING (R.J.) - 1962. — Some leaching experiments on three quartz free silicate rocks and their contribution to an understanding of laterization. *Econ. Geol.*, 57, pp. 1185-1206.
- PICKETT (E.E.), KOIRTYOHANN (S.R.) - 1969. — The nitrous oxide-acetylene flame in emission analysis. III. Aluminium, gallium, indium, thallium, germanium and tin. *Spectrochim. Acta B*, 24 (6), pp. 325-333.
- PIERRE (W.H.), POHLMAN (G.C.), MCQULVAINE - 1937. — Soluble Al studies. I The concentration of Al in the displaced soil solution of naturally acid soils. *Soil Sci.*, 34, pp. 145-160.
- PIERRE (W.H.), STUART (A.I.) - 1933. — Soluble Al studies. IV Effect of phosphorus in reducing the detrimental effects of soil acidity on soil growth. *Soil Sci.*, 36, pp. 211-225.
- PINTA (M.) et al. - 1971. — Spectrométrie d'adsorption atomique. *Application à l'analyse chimique. Masson, Paris*, 2 t, 794 p.
- PIONKE (H.B.), COREY (R.B.) - 1967. — Relations between acidic aluminium and soil pH, clay and organic matter. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31, 6, pp. 749-752.
- PLUCKNETT (D.L.), SHERMAN (G.D.) - 1963. — Extractable aluminium in some Hawaiian soils. *Soil Sci. Soc. Proc. Amer.*, 27, pp. 39-41.
- POLYNOV (B.B.) - 1934. — The crust weathering. *Moskva Leningrad*.
- POLYNOV (B.B.) - 1937. — The cycle of weathering. Th. Murby and sons, London. (*Trad. A. Muir*), 220 p.
- POLYNOV (B.B.) - 1948. — (Leading ideas of the contemporary study of soil formation and development). *Pochvovedenie*, pp. 3-13. Cf. S. et F., 1948, p. 314.
- POLZER (W.L.), HEM (J.D.) - 1965. — The dissolution of kaolinite. *Jour. Geophys. Res.*, 70, 34, pp. 6233-6240.
- POLZER (W.L.), HEM (J.D.), GABE (H.J.) - 1967. — Formation of crystalline hydrous aluminosilicates in aqueous solutions at room temperature. *Geol. Surv. Res. B*, pp. 128-132.
- PONCELET (G.), BRINDLEY (G.W.) - 1967. — Experimental formation of kaolinite from montmorillonite at low temperature. *Amer. Miner.*, 52, pp. 1161-1173.

- PONOMAREVA (V.V.), RAGIM-ZADE (A.I.) - 1969. — Comparative study of fulvic and humic acids as agents of silicate mineral decomposition. *Sov. Soil Sci.*, 2, pp. 157-166.
- POPENDE (H.) - 1960. — Some soil cation relationships in an area of shifting cultivation in the humid tropics. *7th Intern. Cong. Soil Sci. (Madison)*, II, pp. 303-311.
- POSSIDONI (D.E.), ALBINATI (F.) - 1963. — Evaluation de microquantités d'aluminium en présence interférants. *Rev. Soc. Chim. Mexico*, 7 (3), 104 p.
- POULSEN (J.F.) - 1948. — Studies on the manurial value of different phosphates. II. The manurial value of some iron and aluminium phosphates. *Tidsskr. Planteavl.*, 51, pp. 616-639. S. et F., 1948, p. 322.
- PRATT (P.F.) - 1961. — Effect of pH on the cation exchange capacity of surface soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 25, pp. 96-98.
- PRATT (P.F.) - 1961. — Phosphorus and aluminium interactions in the acidification of soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 25, pp. 467-469.
- PRATT (P.F.), BAIR (F.L.) - 1961. — A comparison of three reagents for the extraction of aluminium from soils. *Soil Sci.*, 91, 6, pp. 357-359.
- PRIBIL (R.), VESELY (V.) - 1966. — Determination of iron, aluminium, magnesium, calcium, titanium and manganese in iron ores and slags. *Chemist. Analyst.*, 55 (3), pp. 68-70.
- PRITCHARD (D.T.) - 1965. — Determination of aluminium in silicates with DCTA. *Anal. Chim. Acta*, 32, pp. 184-186.
- PRITCHARD (D.T.) - 1967. — Spectrophotometric determination of aluminium in soil extracts with Xylenol Orange. *Analyst*, 92, pp. 103-106.
- PRUDEN (G.), KING (H.G.C.) - 1969. — Schema of semi-micro analysis for the major elements in clay minerals based on modifications to conventional methods of silicate analysis. *Clay minerals*, 8 (1), pp. 1-13.
- PUGH (J.C.), KING (L.C.) - 1952. — Outline of the geomorphology of Nigeria. *South Afric. Geogr. J.*, 24, pp. 30-37.
- RAAD (A.T.), PROTZ (R.), THOMAS (R.L.) - 1969. — Determination of Na-dithionite and NH_4 -oxalate extractable Fe, Al, and Mn in soils by atomic absorption spectroscopy. *Canad. J. Soil Sci.*, 49, n° 1, pp. 89-94.
- RAGLAND (J.L.) - Some reactions of aluminium in acid soils and their implications concerning root growth. *Diss. Abstr.*, 20, 1523 p.
- RAGLAND (J.L.), COLEMAN (N.T.) - 1959. — The effect of soil solution aluminium and calcium on root growth. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23, pp. 355-357.
- RAGLAND (J.L.), COLEMAN (N.T.) - 1960. — The hydrolysis of aluminium salts in clay and soil systems. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 24, pp. 457-460.
- RAGUIN (E.) - 1934. — Géologie appliquée. Paris, Masson.
- RANDALL (P.J.), VOSE (P.B.) - 1963. — Effect of aluminium on uptake and translocation of phosphorus 32 by perennial rye-grass. *Plant physiol.*, 38, pp. 403-409.
- RAMAN (K.V.), MORTLAND (M.M.) - 1969. — Amorphous materials in a spodosol: some mineralogical and chemical properties. *Geoderma*, 3, 1, pp. 37-43.
- RANKAMA (K.), SAHAMA (T.G.) - 1950. — Geochemistry. *Univ. Chicago Press.*, 912 p.
- RAO (T.V.M.) - 1927. — A study of bauxite. *Miner. Mag.*, 421, 120, pp. 407-430.
- RAUPACH (M.) - 1957. — Investigations in to the nature of soil pH. *Soil Publ.*, n° 9, *CSIRO Australia*, 35 p.
- RAUPACH (M.) - 1961. — Aluminium ions in aluminium hydroxides, phosphate and soil water systems. *Nature (London)*, 188, pp. 1049-1050.
- RAUPACH (M.) - 1963. — Solubility of simple aluminium compounds expected in soils. *Austr. J. Soil Res.*, 1, 1, pp. 28-35 ; 36-45 ; 46-54 ; 55-62.
- RAYNER (J.H.) - 1962. — An examination of the rate of formation of kaolinite from a coprecipitated silica gel. *Genèse et Synthèse des Argiles. Coll. CNRS Paris*, pp. 123-127.
- RAYNER (J.H.), BROWN (G.) - 1964. — Structure of pyrophyllite. 13th Nat. Conf. Clays clay minerals. *Pergamon Press.*, pp. 73-84.
- REDMOND (C.E.), WHITESIDE (E.P.) - 1967. — Some till derived chernozem soils in Eastern North Dakota. II mineralogy, micromorphology and development. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31, pp. 100-107.
- REES (W.S.), SIDRAK (G.H.) - 1961. — Interrelationship of aluminium and manganese toxicities toward plants. *Plant and Soil*, 14, pp. 101-107.
- REESMAN (A.L.), KELLER (W.D.) - 1967. — Chemical composition of illite. *J. Sedim. Petrol.*, 37, pp. 592-596.
- REICHE (P.) - 1945. — A survey of weathering processes and products. *Univ. New Mexico Publ. in Geol.*, 1, pp. 1-87.
- REIFENBERG (A.) - 1927. — The soils of Palestine. Th. Murby, London, 131 p.
- REIFENBERG (A.) - 1935. — Soil formation in the mediterranean. *C.R. 3^e Cong. Intern. Sci. Sol.*, 6, pp. 306-309.
- REX (R.W.), MARTIN (B.D.) - 1966. — Clay mineral formation in sea water by submarine weathering of K-feldspar. *Clays and clay minerals*, pp. 235-240.
- REYNOLDS (R.C.) - 1971. — Clay mineral formation in an alpine environment. *Clays and clay minerals*, 19, pp. 361-374.
- REYNTHAM (L.Y.), RAUKAS (A.V.) - 1965. — Changes in the particle size, mineralogical and chemical composition of sod podzolic soils on calcareous red brown moraine. *Sov. Soil Sci.*, 3, pp. 235-243.
- RHODES (J.R.) - 1967. — 8th Conference on radioisotopes and exhibition of Nuclear Instruments, materials and products. *Tokyo*, 26 oct.
- RICE (F.E.) - 1916. — Studies in soils I. *J. Phys. Chem.*, 20, pp. 214-227.
- RICE (H.M.), FORMAN (S.A.), PATRY (L.M.) - 1959. — A study of some profiles from major soil zones in Saskatchewan and Alberta. *Canad. J. Soil Sci.*, 39, pp. 165-177.
- RICH (C.I.) - 1960. — Aluminium in interlayers of vermiculite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 24, pp. 26-32.
- RICH (C.I.) - 1966. — Concentration of dioctahedral mica and vermiculite using a fluoride solution. *Clays and Clay Minerals*, 14, pp. 91-101.
- RICH (C.I.) - 1968. — Hydroxy-interlayers in expansible layer silicates. *Clays and clay minerals*, 16, pp. 15-30.
- RICH (C.I.) - 1970. — Conductimetric and potentiometric titration of exchangeable aluminium. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, n° 1, pp. 31-38.
- RICH (C.I.), COOK (M.G.) - 1961. — Formation of dioctahedral vermiculite in Virginia soils. *Clays and clay miner.*, 10, pp. 96-106.
- RICH (C.I.), OBENSHAIN (S.S.) - 1955. — Chemical and clay mineral properties of a Red-Yellow podzolic soil derived from muscovite schist. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 19, pp. 334-339.
- RIO (V.), MARTINI (J.A.), TEJEIRA (R.) - 1968. — Efecto del encalado sobre la acidez y el contenido de aluminio y hierro extraíble en nueve suelos de Panama. *Turrialba*, 18, 2, pp. 139-146.
- RQUIER (J.) - 1951. — Les sols du périmètre forestier d'Ambila-Lemaitre. *Mem. Inst. Sci. Madagascar*, D, III, 1, pp. 127-135.

- RIVIERE (A.), VERNET (S.), VAN DER MAREL (H.W.) - 1961. — Sur les illites gonflantes. Identification, analogies et nomenclature. *C.R. Acad. Sci.* (Paris), 252, pp. 159-161.
- ROBERT (M.) - 1968. — Etude expérimentale sur les processus de vermiculitisation des micas trioctédriques. Bilan de l'évolution et conditions de genèse des vermiculites. *Bull. Group. Franç. Argiles*, XX, 2, pp. 153-172.
- ROBERT (M.), PEDRO (G.) - 1966. — Transformation d'une phlogopite en vermiculite par extraction du potassium. *Bull. gr. Fr. Argiles*, 17, 12, pp. 3-17.
- ROBERTSON (G.) - 1950. — The colorimetric determination of aluminium in silicate materials. *J. Sci. Food Agric.*, 1, pp. 59-62.
- ROBERTSON (W.K.), THOMPSON (L.G. Jr), HUTTON (C.E.) - 1966. — Availability and fractionation of residual phosphorus in soils high in aluminium and iron. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 30, 4, pp. 446-450.
- ROBINSON (W.O.), EDINGTON (G.) - 1945. — Minor elements in plants and some accumulator plants. *Soil Sci.*, 60, pp. 15-28.
- ROCH (E.) - 1956. — Les bauxites de Provence, des poussières fossiles ? *C.R. Acad. Sci.* (Paris), 242, pp. 2847-2848.
- ROCH (E.) - 1958. — Les bauxites du Midi de la France. *Rev. Gén. Sciences*, LXVI, 5-6, pp. 151-156.
- ROCH (E.) - 1959. — La genèse des bauxites de Provence et du Bas-Languedoc. *Ann. Hebert et Haug IX*, pp. 11-68.
- ROCH (E.), DEICHA (G.) - 1966. — Sur les argilites de la région de Draguignan (Var). *C.R. Som. S.G.F.*, pp. 145-147.
- RODE (A.A.) - 1962. — Soil Science. *Israël Progr. Scient. Transl.*, 517 p.
- RODE (A.A.) - 1964. — Podzolization and lessivage. *Sov. Soil Sci.*, 7, pp. 660-670.
- ROELANDTS (I.), DUCHESNE (J.C.) - 1968. — Méthode d'analyse des roches silicatées. Principe et discussion de la précision et de l'exactitude obtenues. *Ann. Soc. Géol. Belg.*, 91, avril, pp. 159-164.
- ROLFE (B.N.), JEFFRIES (C.D.) - 1953. — Mica weathering in three soils in central New York USA. *Clay min. Bull.*, 2, pp. 85-94.
- ROMASHKEVICH (A.I.) - 1964. — Micromorphological indications of the processes associated with the formation of the krasnozems (red earths) and the red coloured crust of weathering in the trans-Caucasus. Soil micromorphology (A. Jonge-rius ed.) Elsevier Pub. Amsterdam, pp. 261-267.
- RONDELET (J.A.) - 1959. — Caractérisation des différentes formes de l'aluminium et du fer dans les sols tropicaux. 3^e Conf. interafric. (Dahab) Sols I, pp. 177-188.
- ROOKSBY (H.P.) - 1951. — X ray identification and crystal structure of clays minerals. *The mineralogical society. London.*
- RORISON (I.H.) - 1965. — Effect of aluminium on the uptake and incorporation of phosphate by excised sainfoin roots. *New Phytol.*, 63, pp. 23-27.
- ROSE (H.J.), ADLER (I.), FLANAGAN (F.J.) - 1963. — X-Ray fluorescence analysis of the light elements in rocks and minerals. *Appl. Spect.*, 17 (4), pp. 81-85.
- ROSE (H.J.), CUTTITTA (F.), LARSON (R.R.) - 1965. — Use of X-Ray fluorescence in determination of selected major constituents in silicates. *US Geol. Surv. Profess. Papers*, 525 B, pp. 155-159.
- ROSENQVIST (I.T.), JORGENSEN (P.) - 1966. — Gibbsite-Boehmite transformation in the solid state. *Proc. Intern. Conf. Clay* (Jérusalem), 1, pp. 93-95.
- ROSS (C.S.), KERR (P.F.) - 1934. — Halloysite and allophane. *U.S. Geol. Survey Paper*, 1856, 13 p.
- ROSS (G.J.), MORTLAND (M.M.) - 1966. — A soil beidellite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 30, pp. 337-342.
- ROSS (G.J.), TURNER (R.C.) - 1971. — Effect of different anions on the crystallization of aluminium hydroxide in partially neutralized aqueous aluminium salt systems. *Proc. Soil. Sci. Soc. Amer.*, 35, 3, pp. 389-392.
- ROUTHIER (P.) - 1963. — Les gisements métallifères. *Géologie et principes de recherche. Masson, Paris*, 2 t, 1282 p.
- ROY (R.) - 1962. — The preparation and properties of synthetic clay minerals. Genèse et synthèse des argiles. *Coll. CNRS, Paris*, pp. 83-98.
- ROY (R.), OSBORN (E.F.) - 1951. — Studies in the system $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. *Amer. Inst. Min. Metall. Eng. St-Louis*.
- ROY (R.), OSBORN (E.F.) - 1954. — The system $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. *Amer. Min.*, 39, pp. 853-885.
- ROY CHOWDHURY (M.K.) - 1958. — Bauxite in Bohar, Madhya Pradesh. Vindhya Pradesh Madhya Bharat and Bhopal. *Mem. Geol. Sur. India*, vol. 85.
- ROY CHOWDHURY (M.K.), VENKATESH (V.), BANNERJEE (P.K.) - 1969. — Genetic problems of Indian laterite and bauxite. *Ann. Inst. Geol. Publ. Hung.*, 54, 3, pp. 179-193.
- ROZANOV (B.G.) - 1961. — Au sujet de la migration du fer et de l'aluminium dans les sols sous couvert forestier. *Pochvov.*, 4, 67-78, 3 fig., 5 tab., trad.
- RUBINCHIKOVA (T.T.) - 1965. — Effect of aluminium and of methods of applying it on yield of Viner barley under conditions of insufficient soil moisture. *Dokl. Vses. Akad. Sel' Khoz. Nauk.*, 8, pp. 6-8.
- RUCKLIDGE (J.C.), GIBB (F.G.F.), FAWCETT (J.J.), GASPARRINI (E.L.) - 1970. — Rapid rock analysis by electron probe. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34-2, pp. 243-247.
- RUELLAN (A.) - 1971. — Les sols à profil calcaire différencié des plaines de la basse Moulouya (Maroc oriental). *Mem. ORSTOM, Paris*, n° 54, 302 p.
- RUSSELL (A.S.) - 1956. — Alumina Properties. *Techn. paper* 10. Alcoa, Pittsburg.
- RUSTAMOV (M.S.) - 1962. — The nature of exchange acidity of krasnozems soils. *IZV. Akad. Nauk. Azerbaidjan. S.S.R. ser. biol. med. Nauk.*, 6, pp. 65-70.
- RUXTON (B.P.) - 1968. — Measures of the degree of chemical weathering of rocks. *J. Geol.*, 76, 5, pp. 518-527.
- SAALFELD (H.) - 1957. — Zur Entwässerung des Hydrargillits. *Forts. der Miner.*, 35, pp. 25-27.
- SAALFELD (H.) - 1959. — Einkristalluntersuchungen zum Problem der Hydrargillit-Entwässerung. *Zeits. Kristall.*, 112, pp. 88-96.
- SABOT (J.) - 1952. — Latérites. *C.R. Conf. Intern. Géol. Alger XXI*, pp. 181-192.
- SAINI (G.R.), MACLEAN (A.A.) - 1965. — Phosphorus retention capacities of some New Brunswick soils and their relationship with soil properties. *Canad. J. Soil Sci.*, 45, 1, pp. 15-18.
- SAINI (G.R.) - 1966. — Sequestering of iron and aluminium by soil polysaccharides. *Curr. Sci.*, 35, pp. 259-261.
- SAINT ARNAUD (R.J.), MORTLAND (M.M.) - 1963. — Characteristics of the clay fractions in a chernozemic to podzolic sequence of soil profiles in Saskatchewan. *Canad. J. Soil Sci.*, 43, 2, pp. 336-349.
- SAJO (I.) - 1969. — High-speed enthalpimetric silicate analysis. *Epitoanyag Hungaria*, 21 (7), pp. 249-255.
- SAJO (I.), SIPO (B.) - 1968. — L'analyse rapide du ciment et du clinker par la méthode thermométrique avec une indication directe des pourcentages. *Zement Kalk Gips*, 21-1, pp. 32-37.
- SAJO (I.), SIPO (B.) - 1968a. — L'analyse rapide thermométrique des chamottes, kaolin et argile. *Tonindustrie Zeitung*, 92 p.
- SAND (L.B.) - 1956. — On the genesis of residual kaolins. *Amer. Miner.*, 41, pp. 28-40.

- SANDOVAL (F.), BENZ (L.C.), MICKELSON (R.H.) - 1964. — Chemical and physical properties of soil in a wet saline area in Eastern North Dakota. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 28, pp. 195-199.
- SANTOS-YNIGO (L.) - 1965. — Distribution of iron aluminium and silica in Madi laterite. *Philippine Geol.*, 4, pp. 97-100.
- SAPOCHNIKOV (D.G.) - 1963. — On the subtraction of aluminium by organic acids from minerals and rocks in the course of weathering. Symposium sur les bauxites, oxydes et hydroxydes d'aluminium. *Zagret*, vol. 1, pp. 107-113.
- SARGEANT (I.J.), SKENE (J.K.M.) - 1970. — Some properties of the krasnozems of southern Victoria, Australia. *Austral. J. Soil Res.*, 8, 3, pp. 281-295.
- SASVARI (K.) - 1956. — The crystal structure of bayerite. *Acta Geol. Hung.*, IV, 1, pp. 123-129.
- SATYANARAYANA (K.U.S.), THOMAS (P.K.) - 1962. — Studies on laterites and associated soils. II, Chemical composition of laterite profiles. *J. Ind. Soc. Soil Sci.*, 10, pp. 211-222.
- SAUNDERS (W.M.H.) - 1959. — Aluminium extracted by neutral citrate-dithionite reagent. *Nature, London*, 184, 2037 p.
- SAWHNEY (B.C.) - 1960. — Aluminium interlayers in clay minerals montmorillonite and vermiculite: laboratory synthesis. *Nature, London*, 187, pp. 261-262.
- SAWHNEY (B.C.) - 1960a. — Aluminium interlayers in clay minerals. *Transac. 7th Intern. Soil Sci. Cong. (Madison)*, 4, pp. 476-481.
- SAWHNEY (B.C.) - 1960b. — Weathering and aluminium interlayers in a soil catena: Hollis, Charlton, Jullon, Leicester. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 24, pp. 221-226.
- SAWHNEY (B.C.) - 1967. — Interstratification in vermiculite. *15th Conf. Clays clay miner.*, pp. 75-84.
- SAWHNEY (B.C.) - 1968. — Aluminium interlayers in layer silicates: effect of OH/Al ratio, time of reaction and type of structure. *Clays clay miner. Bull.*, 16, 2, pp. 157-163.
- SAWHNEY (B.C.), FRINCK (C.) - 1966. — Potentiometric titration of acid montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 30, pp. 181-184.
- SAWHNEY (B.C.), JACKSON (M.L.) - 1958. — Soil montmorillonite formulas. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23, pp. 115-118.
- SAWHNEY (B.C.), VOIGT (G.K.) - 1969. — Chemical and biological weathering in vermiculite from Transvaal. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol. 33, n° 4, pp. 625-630.
- SCHAEFER (H.), WITTIG (F.), WILBORN (W.) - 1950. — Neue Bildungsweisen, chemisches Verhalten und Bildungseuthalpie von AlO Cl. *Z. Anorg. allg. Chem.*, 297, 48 p.
- SCHALSA (E.B.), APPELT (H.), SCHATZ (A.) - 1967. — Chelation as a weathering mechanism. I. Effect of complexing agents on the solubilization of iron from minerals and granodiorite. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 31, pp. 587-596.
- SCHAEFFER (F.), MEYER (B.), FOLSTER (H.) - 1961. — Three layer clay minerals with aluminium interlayers in acid brown forest soils. *Z. Pflanz. Düng. Bodenkn.*, 92, pp. 201-207.
- SCHMÄH (H.) - 1946. — Einfache Darstellung von gut durchgebildetem Bayerit. *Zeits. Naturforsch.*, 1, 6, pp. 323-324.
- SCHMIDT (W.), KONOPICKY, KOSTYRA (J.) - 1964. — New flame-photometric method for determining aluminium (and ferric) oxides in refractory products. *Z. Analyt. Chem.*, 206 (3), pp. 174-185.
- SCHMIDT-LORENZ (R.) - 1964. — Zur Mikromorphologie der Eisen und Aluminium oxydan reicherung beim Tonmineralbau in Lateriter Keralas und Ceylons. *Soil micromorphology, Elsevier Publ. Amsterdam*, pp. 279-289.
- SCHNITZER (M.), SKINNER (S.I.M.) - 1963. — Organo-metallic inter actions in soils. 1 Reaction between a number of metal ions and the organic matter of a podzol Bh horizon. *Soil Sci.*, 96, 2, pp. 86-93.
- SCHOELLER (H.) - 1962. — Les eaux souterraines. *Masson, Paris*, 642 p.
- SCHOFIELD (R.K.) - 1950. — Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *J. Soil Sci.*, 1, pp. 1-8.
- SCHOFIELD (R.K.), TAYLOR (W.A.) - 1954. — The hydrolysis of Al salt solutions. *J. Chem. Soc.*, 5632, pp. 4445-4448.
- SCHULZ (L.G.), SHEPARD (A.O.), BLACKMON (P.D.), STARKEY (H.C.) - 1971. — Mixed layer kaolinite-montmorillonite from the Yucatan Peninsula, Mexico. *Clays and clay minerals*, 19, pp. 137-150.
- SCHWARBERG (J.E.), MOSHIER (R.W.) - 1966. — Determination of iron, copper and aluminium by gas liquid chromatography. *Talanta*, pp. 445-456.
- SCHWERTMANN (U.), JACKSON (M.L.) - 1963. — Hydrogen-aluminium clays; a third buffer range appearing in potentiometric titration. *Science*, 139, pp. 1052-1054.
- SCHWERTMANN (U.), JACKSON (M.L.) - 1964. — Influence of hydroxy aluminium ions on pH titration curves of Hydronium-Aluminium clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 28, 2, pp. 179-183.
- SCOTT (R.D.) - 1960. — The application of direct-reading spectrochemical methods to soil. *Analysis. 7th Intern. Cong. Sci. (Madison)*, pp. 10-15.
- SEDDOH (F.), PEDRO (G.), ROBERT (M.), DEJOU (J.) - 1969. — Sur l'évolution des biotites et la formation d'intergrades à 14 Å (vermiculite-chlorite) dans les arènes granitiques de Tazilly (massif de Luzy, Morvan méridional). *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 268, pp. 1901-1904.
- SEGALEN (P.) - 1954. — Détermination des rapports silice/alumine et silice/hydroxydes des sols. *Mem. Inst. Sci. Madag.* D, VI, pp. 87-103.
- SEGALEN (P.) - 1956a. — La gibbsite dans les sols dérivés de roches volcaniques basiques à Madagascar. *Bull. Group. Franç. Argiles*, 8, 3 p.
- SEGALEN (P.) - 1956b. — Notice sur la carte pédologique de reconnaissance au 1/200 000. Feuille 12 Mitsinjo-Majunga. *Mem. Inst. Sci. Madag.* D, VII, pp. 93-160.
- SEGALEN (P.) - 1957. — Etude des sols dérivés de roches volcaniques basiques à Madagascar. *Mem. Inst. Rech. Sci. Madag.* D, VIII, pp. 1-181.
- SEGALEN (P.) - 1965. — Les produits alumineux dans les sols de la zone tropicale humide. *Cah. ORSTOM Sér. Pédol.* vol. III, n° 2, pp. 149-176, 3, pp. 179-205.
- SEGALEN (P.) - 1967. — Les sols de la vallée du Noun. *Cah. ORSTOM ser. Pédol.*, vol. V, n° 3, pp. 287-349.
- SEGALEN (P.) - 1967. — Les sols et la géomorphologie du Cameroun. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. V, n° 2, pp. 137-187.
- SEGALEN (P.) - 1968. — Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. VI, n° 1, pp. 105-126.
- SEGALEN (P.), LEAL SILVA (J.N.) - 1969. — Le fer, le manganèse, l'aluminium et la silice facilement extractibles dans les sols tropicaux à sesquioxides. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. VII, n° 3, pp. 287-310.
- SEGALEN (P.), LEON (G.) - 1970. — Observations sur des sols rouges dérivés de roches volcaniques basiques dans le Bajío (Mexique Central). *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. VIII, n° 1, pp. 49-61.
- SEGALEN (P.), TERCINIER (G.) - 1951. — Notice sur la carte pédologique de l'Ankaizina. *Mem. Inst. Sci. Madag.*, D, III, pp. 181-283.
- SHEN (M.J.), RICH (C.I.) - 1962. — Aluminium fixation in montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 26, pp. 33-36.

- SHEPPARD (R.A.), GUDE (A.J. III), GRIFFIN (J.J.) - 1970. — Chemical composition and physical properties of philipsite from the Pacific and Indian oceans. *Amer. Miner.*, 55, pp. 2053-2062.
- SHERIDAN (M.F.), ROYSE (C.F. Jr) - 1970. — Alunite: a new occurrence near Wickenburg, Arizona. *Amer. Min.*, 55, pp. 2016-2022.
- SHERMAN (G.D.) - 1949. — Some factors influencing the formation of laterite and lateritic soils in Hawaii. *Pacif. Sci.*, 3, pp. 307-314.
- SHERMAN (G.D.) - 1952. — The titanium content of hawaiian soils and its significance. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 16, pp. 15-18.
- SHERMAN (G.D.) - 1957. — Formation of gibbsite aggregates in latosols developed in volcanic ash. *Sci.*, 125, 3250, pp. 1243-1244.
- SHERMAN (G.D.) - 1957. — Studies on minerals in Hawaiian soils. *Hawaii Farm. Science*, 5, pp. 1-3.
- SHERMAN (G.D.) - 1958. — Gibbsite-rich soils of the Hawaiian islands. *Hawaii Agric. Exp. Sta. Bull.*, 116, 23 p.
- SHERMAN (G.D.), ALEXANDER (L.T.) - 1959. — Characteristics and genesis of low humic latosols. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23, pp. 168-170.
- SHERMAN (G.D.), IKAWA (H.) - 1959. — Occurrence of gibbsite amygdaloids in Haiku bauxite area of Mani. *Pacif. Sci.*, 13, pp. 291-294.
- SHERMAN (G.D.), IKAWA (H.), MATSUSAKA (Y.) - 1969. — Aluminous-Feruginous Oxide mineral nodules in Tropical soils. *Pacif. Sci.*, XXIII, 1, pp. 115-122.
- SHERMAN (G.D.), MATSUSAKA (Y.) - 1965. — Occurrence of gibbsite nodules in the soils of the Koolan family of Kauai. *J. Sedim. Petrol.*, 35, 2, pp. 504-506.
- SHERMAN (G.D.), UEHARA (G.) - 1956. — The weathering of olivine basalt in Hawaii and its pedogenic significance. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 20, pp. 337-340.
- SHIMOYAMA (A.), JOHNS (W.D.), SUDO (T.) - 1969. — Montmorillonite-kaolin clay in acid clay deposits from Japan. *Proc. Internat. clay Conf. Tokyo.*, pp. 225-231.
- SHI PING-CHOU, GORBUNOV (N.I.) - 1959. — Mineralogical composition of kraznozems developed on the eluvium of igneous rocks. *Sov. Soil Sci.*, 10, pp. 1025-1030.
- SHOEMAKER (H.E.), MCLEAN (E.O.), PRATT (P.F.) - 1961. — Buffer methods for determining lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminium. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 25, pp. 274-277.
- SIEFFERMANN (G.) - 1969. — Les sols de quelques régions volcaniques du Cameroun, variations pédologiques et minéralogiques du milieu équatorial au milieu tropical. *Thèse Fac. Sci. Strasbourg*, 290 p.
- SIEFFERMANN (G.), JEHL (G.), MILLOT (G.) - 1968. — Allophanes et minéraux argileux des altérations récentes des basaltes du Mont Cameroun. *Bull. Group. Franç. Argiles*, XX, pp. 109-129.
- SIEFFERMANN (G.), MILLOT (G.) - 1968. — L'halloysite des sols jeunes sur basaltes récents du Centre Cameroun. *Bull. Group. Franç. Argiles*, V, 20, pp. 25-38.
- SIEFFERMANN (G.), MILLOT (G.) - 1969. — Equatorial and tropical weathering of recent basalts from Cameroons: allophanes, halloysite, metahalloysite, kaolinite, gibbsite. *Intern. Clay Conf. Tokyo*, 1, pp. 417-430.
- SIFFERT (B.) - 1962. — Quelques réactions de la silice en solution. La formation des argiles. *Mem. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine*, n° 21.
- SIFFERT (B.), WEY (R.) - 1962. — Sur la synthèse de la kaolinite à température ordinaire. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 254, pp. 1460-1463.
- SILAEVA (E.V.), KRYUCHKOVA (L.M.) - 1965. — Complexométrie détermination of aluminium oxide in slags and alloyed steels. *Trudy Vses Nauchno issled Inst. standard obratstv. Specktr. Etalonov.*, 2, pp. 88-90.
- SILLANS (R.) - 1958. — Les Savanes de l'Afrique Centrale. *Le Chevallier, Paris*, 408 p.
- SILVA RODRIGUEZ (A.), SCHAEFER (R.) - 1971. — Interacción entre materia orgánica y aluminio en un suelo hidromorfo derivado de cenizas volcánicas (Ñadi, sur de Chile). *Turrialba*, 21, 2, pp. 149-156.
- SIMONI (O.J.) - 1967. — Rapid quantitative determination of the chemical composition of kaolins. *Ann. Dir. Nac. Quim. Argent.*, 18 (32), 1516 p.
- SIMONSON (R.W.) - 1949. — Genesis and classification of red-yellow podzolic soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 14, pp. 316-319.
- SINCLAIR (I.G.L.) - 1966. — An estimation of the thickness of limestone required to produce the bauxite deposits of Jamaica by the residual process. *J. Geol. Soc. Jamaica*, vol. 8.
- SINCLAIR (I.G.L.) - 1967. — Bauxite genesis in Jamaica: new evidence from trace element distribution. *Econ. Geol.*, 62, pp. 482-486.
- SINGER (A.) - 1966. — The mineralogy of the clay fraction from basaltic soils in the Galilee, Israel. *J. Soil Sci.*, 17, 1, pp. 136-147.
- SINYAKOVA (S.I.) - 1968. — Polarographic method and its use in soil analysis. *Fiz. Khim. Methody Issled. Pochv.*, pp. 77-126.
- SKEEN (J.B.), SUMMER (M.E.) - 1965. — Measurement of exchangeable aluminium in acid soils. *Nature, London*, 208, 712 p.
- SKEEN (J.B.), SUMMER (M.E.) - 1965. — New method for the determination of exchangeable aluminium in acid soils. *S. Afr. Tech. Ass.*, n° 39, pp. 209-213.
- SKEEN (J.B.), SUMMER (M.E.) - 1967a. — Exchangeable aluminium. I. The efficiency of various electrolytes for extracting aluminium from acid soils. *S. Afric. J. Agric.*, 10, pp. 3-10.
- SKEEN (J.B.), SUMMER (M.E.) - 1967b. — Exchangeable aluminium. II. The effect of concentration and pH value of the extractant on the extraction of Al from acid soils. *S. Afric. Agric. Sci.*, 10 (2), pp. 303-310.
- SLAUGHTER (M.), MILNE (I.H.) - 1960. — The formation of chlorite-like structures in montmorillonite. Clays and clay minerals. *7th Nat. Clay Conf. Acad. Sci. Proc. Nat. Res. Coun.* Pergamon Press, New York, pp. 114-124.
- SMITH (H.G.) - 1904. — Aluminum, the chief inorganic element of a proteaceous tree. *J. Roy. Soc. N. S. Wales.*, 37, pp. 107-120.
- SMITH (W.H.), SAGER (E.E.), SIEWERS (I.J.) - 1949. — Preparation and colorimetric properties of aluminon. *Anal. Chem.*, 21, pp. 1334-1338.
- SMITH (J.P.), BROWN (W.E.) - 1959. — X-ray studies of aluminium and iron phosphates containing ammonium and potassium. *Amer. Miner.*, 44, pp. 138-142.
- SMITH (A.N.) - 1965. — Aluminium and iron phosphates in soils. *J. Austral. Inst. Agric. Sci.*, 31, pp. 110-126.
- SMITH (J.V.), BAILEY (S.W.) - 1963. — Second review of Al-O and S-O tetrahedral distances. *Acta. Crystal.*, 16, pp. 801-811.
- SOKOLOV (A.A.) - 1960. — The presence of exchangeable aluminium in soils. *Sov. Soil Sci.*, 1, pp. 54-55.
- SOKOLOV (A.A.), KURMANGALIYEV (A.B.) - 1968. — Reddish cinnamon-brown soils of southern Kazakhstan. *Sov. Soil Sci.*, 3, pp. 319-325.
- SOKOLOV (A.A.), SOKOLOVA (T.A.) - 1962. — Zonal soil groups in permafrost regions. *Sov. Soil Sci.*, 10, pp. 1130-1136.
- SOKOLOVICH (V.B.), LEL'CHUK (Y.L.), BESPROZUANNIKH (B.N.) - 1964. — Photometric determination of trace amounts of aluminium with stilbazo and alboron. *Izv. Tomsk. Politekh. Inst.*, 128, pp. 112-116.

- SOLJIC (Z.), MARIANOVIC-KRAJOVAN (V.) - 1968. — Méthode rapide de dosage de SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO dans une bauxite. *Chim. Anal.*, n° 3, pp. 122-128.
- SOROCKIN - 1965. — Problem of lessivage and podzolization. *Sov. Soil Sci.*, 11, pp. 1307-1315.
- SOULE de LAFONT (D.) - 1956. — Le Précambrien moyen et supérieur de Bondoukou (Côte d'Ivoire). *Bull. Direct. Feder. Mines et Géologie. Dakar*, 174 p.
- SPYRIDAKIS (D.E.), CHESTERS (G.), WILDE (S.A.) - 1967. — Kaolinitization of biotite as a result of coniferous and deciduous seedling growth. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31, pp. 203-210.
- STAS (M.) - 1959. — Contribution à l'étude géologique et minéralogique du Nord-Est du Mayombe. *C.R. Acad. Sci. Belge, sect. O.M.*, 2, pp. 470-493.
- STEINBERG (M.) - 1970. — Distinction de l'aluminium tétra-coordonné et hexacoordonné par fluorescence X. Premiers résultats. *Bull. gr. Franç. argiles*, XXI, 2, pp. 115-126.
- STEINNES (E.) - 1969. — Rapid determination of aluminium in rocks by reactor neutron activation analysis. *Kjeller Rep.*, 131, 9 p.
- STEPHEN (I.) - 1963. — Bauxitic weathering at Mount Zomba, Nyassaland. *Clays Miner. Bull.*, 29, 5, pp. 203-208.
- STEVENS (R.E.), CARRON (M.R.) - 1948. — Simple field test for distinguishing minerals by abrasion pH. *Amer. Miner.*, 13, pp. 195-207.
- STICHER (H.), BACH (R.) - 1966. — Fundamentals in the chemical weathering of silicates. *Soils and Fert.*, 29, 4, pp. 321-325.
- STOBBE (P.C.), WRIGHT (J.R.) - 1959. — Modern concepts of the genesis of podzols. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23, pp. 161-163.
- STOUT (P.R.) - 1940. — Alterations of the crystal structure of clay minerals as a result of phosphate fixation. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 4, pp. 177-182.
- STRAKHOV (M.N.) et al. - 1958. — Les bauxites, leur minéralogie et leur genèse. Moscou. *Izd. Akad. Nauk. SSSR*, 488 p. (Trad. du BRGM), n° 2660.
- STRAKHOV (N.M.) - 1967. — Principles of lithogenesis. Oliver and Boyd. London, vol. 1.
- STRELOW (F.W.E.), LIEBENBERG (G.J.), TOECRIEN (F. von S.) - 1969. — Separation of aluminium from other elements by anion exchange chromatography in oxalic-hydrochloric acid mixtures and its application to silicate analysis. *Anal. Chem.*, vol. 41, n° 14, pp. 2058-2060.
- STROMEYER (F.), HAUSMAN (J.F.L.) - 1816. — Allophan von Gräfenenthal. *Gött. Geol. Anz.*, 2, 125 p. *Gilb. Ann.*, 54, 120 p.
- STRUILLLOU (R.) - 1965. — Rôle du fer dans l'altération rapide des feldspaths, en climat tempéré. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 261, pp. 485-488.
- SUDO (T.) - 1954. — Clay mineralogical aspects of the alteration of volcanic glass in Japan. *Clay Min. Bull.*, 2, pp. 96-106.
- SUDO (T.) - 1959. — Mineralogical study on clays of Japan. 328 p. Maruzen, Tokyo.
- SUDO (T.), HAYASHI (H.) - 1956. — Types of mixed layered minerals from Japan. *Clays and clay minerals* (1955), pp. 389-412.
- SUDO (T.), KURABAYASHI (S.), TSUDRYIA (T.), KANEKO (S.) - 1964. — Mineralogy and geology of Japanese volcanic ash soils. *C.R. 8th Intern. Cong. Sci. Sol (Madison)*, 3, pp. 1095-1104.
- SUDO (T.), TAKAHASHI (H.) - 1955. — Shapes of halloysite particles in Japanese clays. *Clays and clay min. 4th Nat. Conf.* (1955), pp. 67-69.
- SURAK (J.G.), HERMAN (M.F.), HAWORTH (D.T.) - 1965. — Fluorescence of the complexes of aluminium with I - (2-pyridylazo) 2 naphthol. *Analyst. Chem.*, 37 (3), pp. 428-429.
- SURAK (J.G.), STARSHAK (R.A.), HAWORTH (D.T.) - 1964. — A sensitive fluorescent indicator for indentifying and determining the concentration of the aluminium ion in minerals and soils. *Trans. Wisconsin Acad. Sci. Arts Letters*, 53, pp. 159-164.
- SUZUKI (T.) - 1964. — Complexometric titration of iron, aluminium and titanium in silicates. *Japan Analyst*, 13 (6), pp. 524-529.
- SVATKOV (N.M.) - 1958. — Soils of Wrangel island. *Sov. Soil Sci.*, 1, pp. 80-87.
- SWENSON (R.M.), COLE (C.V.), SIELING (D.H.) - 1949. — Fixation of phosphates by iron and aluminium and replacement by organic and inorganic ions. *Soil Sci.*, 67, pp. 3-22.
- SWINDALE (L.D.), FAN (P.F.) - 1967. — Transformation of gibbsite to chlorite in ocean bottom sediments. *Science*, 157, pp. 799-800.
- SWINDALE (L.D.), JACKSON (M.L.) - 1956. — Genetic processes in some residual podzolised soils of New Zealand. *6th Intern. Soil Cong. (Paris)*, E, pp. 233-239.
- SWINDALE (L.D.), UEHARA (G.) - 1966. — Ionic relationships in the pedogenesis of Hawaiian soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 30, pp. 726-730.
- SWINEFORD (A.), MCNEAL (J.D.), CRUMPTON (C.F.) - 1954. — Hydrated halloysite in Blue Hill Shale. *Clays and clay minerals*, pp. 158-170.
- SYS (C.) et al. - 1961. — La cartographie des sols au Congo. *Publ. INEAC, sér. techn.*, 66, Bruxelles, 141 p.
- SZPUNAR (J.) - 1967. — Quantitative determination of Al and Si in the rock material by neutron activation method. *Nafta*, n° 4, pp. 109-114.
- TABIKH (A.A.) - 1964. — Analysis of soils and clay minerals by X-Ray emission (fluorescence) spectrography. *Trans. 8th Int. Cong. Soil Sci. (Bucarest)*, 3, pp. 5-18.
- TAKAHASHI (T.) - 1961. — The change of exchange acidity of volcanic ash soil. The effect of exchangeable aluminium and hydrogen on exchange acidity. *J. Sci. Soil (Tokyo)*, 32, pp. 601-604.
- TAKAHASHI (T.) - 1964. — Aluminium in volcanic ash soils. Changes in physico-chemical properties of soils by cultivation. *Bull. Kyushu Agric. Stat.*, 10, pp. 205-246.
- TAKAHASHI (M.), SHERMAN (G.D.), HOLMES (W.E.) - 1960. — Distribution of gibbsite and kaolinite with depth in a gibbsitic soil on Kauai. *Hawaii Agric. Exp. Sta. Univ. Hawaii. Techn. Prog. Rep.*, 125, 15 p.
- TAMELE (M.W.) - 1960. — Chemistry of the surface and activity of alumina-silica cracking catalysts. *Dis. Faraday Soc.*, 8, pp. 270-279.
- TAMINI (Y.N.), KANEHIRO (Y.), SHERMAN (G.D.) - 1964. — Reactions of ammonium phosphate with gibbsite and with montmorillonitic and kaolinitic soils. *Soil Sci.*, 98, 4, pp. 249-255.
- TAMM (O.) - 1922. — Eine Method zur Bestimmung der anorganischen Komponenten der Gel komplex in Boden. *Medd. Statens skogforsoksanst.*, vol. 19, pp. 385-404.
- TAMURA (T.) - 1958. — Identification of clay minerals from acid soils. *Journ. Soil Sci.*, 9, pp. 141-147.
- TAMURA (T.), JACKSON (M.L.), SHERMAN (G.D.) - 1953. — Mineral content of low humic, humic and hydrol humic latosols of Hawaii. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 17, pp. 343-346.
- TAMURA (T.), JACKSON (M.L.), SHERMAN (G.D.) - 1955. — Mineral content of a latosolic, brown forest soil and a humic ferruginous latosol of Hawaii. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 19, pp. 435-439.

- TANADA (T.) - 1951. — Certain properties of the inorganic colloidal fractions of Hawaii on soils. *J. Soil Sci.*, 2, pp. 83-96.
- TANAKA (A.), NAVASERO (S.A.) - 1966. — Aluminium toxicity of the rice plant under water culture conditions. *Soil Sci. Pl. Nutr.*, 12, 2, pp. 9-14.
- TANDON (L.H.S.) - 1970. — Fluoride. Extractable aluminium in soils. 2 As an index of phosphate retention by soils. *Soil Sci.*, 109, 1, pp. 13-18.
- TARDY (Y.) - 1969. — Géochimie des altérations. Etude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Thèse Fac. Sci. Strasbourg, mimeo, 274 p.
- TARDY (Y.), GAC (J.Y.) - 1968. — Minéraux argileux et vermiculite. Al dans quelques sols et arènes des Vosges. Hypothèse sur la néo-formation des minéraux à 14 Å. *Bull. Serv. Carte géol. Als.-Lorr.*, 21, 4, pp. 285-304.
- TARDY (Y.), PAQUET (H.), MILLOT (G.) - 1970. — Trois modes de genèse des montmorillonites dans les altérations et les sols. *Bull. groupe franç. Argiles*, XXII, pp. 69-77.
- TARGULYAN (V.O.) - 1959. — The first stages of weathering and soil formation on igneous rocks in the tundra and taiga zones. *Sov. Soil Sci.*, pp. 1287-1296.
- TATAR (J.) - 1968. — Automatic determination of aluminium oxide and silicon oxide in bauxite by neutron activation. *Banya lapok*, 101 (5), pp. 287-291.
- TAVERNIER (R.) - 1957. — Sur quelques sols des régions méditerranéennes. *Pédologie*, VII, pp. 348-364.
- TAYLOR AUSTIN (E.) - 1938. — Determination of aluminium in cast iron. *Analyst.*, 63, 566 p.
- TAYLOR (A.W.), GURNEY (E.L.) - 1962. — Solubility of amorphous aluminium phosphate. *Soil Sci.*, 93, pp. 241-245.
- TAYLOR (A.W.), GURNEY (E.L.) - 1964. — Solubility of variscite. *Soil Sci.*, 98, 1, pp. 9-13.
- TAYLOR (A.W.), GURNEY (E.L.) - 1964. — The dissolution of calcium aluminium phosphate. $\text{CaAlH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 28, pp. 63-64.
- TAYLOR (A.W.), GURNEY (E.L.) - 1964. — The dissolution of basic potassium and ammonium aluminium phosphates. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 28, pp. 289-290.
- TAYLOR (A.W.), GURNEY (E.L.) - 1965. — Precipitation of phosphate by iron oxide aluminium hydroxide from solution containing calcium and potassium. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 29, pp. 18-22.
- TAYLOR (A.W.), GURNEY (E.L.) - 1965. — Precipitation of phosphate from concentrated fertilizer solution by soil clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29.
- TAYLOR (A.W.), GURNEY (E.L.), FRAZIER (A.W.) - 1965. — Precipitation of phosphate from ammonium phosphate by iron oxide and aluminium hydroxide. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 29, pp. 317-319.
- TAYLOR (A.W.), GURNEY (E.L.), LINDSAY (W.L.) - 1960. — An evaluation of some iron and aluminium phosphates as sources of phosphates for plants. *Soil Sci.*, 90, pp. 000-000.
- TAYLOR (A.W.), GURNEY (E.L.), MORENO (E.C.) - 1964. — Precipitation of phosphate from calcium phosphate solution by iron oxide and aluminium hydroxide. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 28, pp. 49-52.
- TCHOUBAR (C.) - 1965. — Formation de la kaolinite à partir d'albite altéré par l'eau à 200 °C. Etude en microscopie et diffraction électroniques. *Bull. Soc. Franç. Min. Crist.*, LXXXVIII, pp. 483-518.
- TCHOUBAR (C.), OBERLIN (A.), CADORET (R.) - 1968. — Formation de beidellite par altération d'albite à l'autoclave à 200 °C. *Bull. Gr. Fr. Arg.*, XX, 1, pp. 39-48.
- TEDROW (J.C.F.) - 1966. — Polar desert soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 30, pp. 381-387.
- TEDROW (J.C.F.) - 1968. — Pedogenic gradients of the polar regions. *J. Soil Sci.*, 19, 1, pp. 197-204.
- TEDROW (J.C.F.), HILL (D.E.) - 1955. — Artic brown soils. *Soil Sci.*, 80, 4, pp. 265-275.
- TERCINIER (G.) - 1971. — Sols des karsts de l'atoll surélevé de Lifou (îles Loyalty, territoire de la Nouvelle Calédonie) et problème de la bauxitisation. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, D 272, pp. 2067-2076.
- TERCINIER (G.) - 1972. — La crandallite, phosphate naturel répandu dans les sols et souvent abondant dans les produits de remplissage des karsts. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 274, pp. 1445-1448.
- TERENTEVA (K.F.) - 1958. — Genèse des minéraux aluminiques dans les bauxites. Les bauxites, leur minéralogie, leur genèse, Moscou. Trad. BRGM, 26 p.
- TERMIER (H.G.) - 1952. — Histoire géologique de la biosphère, 1^{re} partie. Masson, Paris, 720 p.
- THEISEN (A.A.) - 1966. — Kristalline Bestandteile saurer tropischer Böden auf vulkanischen Ausgang Material in Kenia. *Zeits. Pflanzernähr. Düng. Bodenk.*, 115, pp. 173-181.
- THIELICKE (G.) - 1969. — Potentiometric titrimetric determination of aluminium in silicate rocks. *Fresenius. Z. Anal. Chem.*, 246, pp. 118-122.
- THIKONOV (V.N.) - 1964. — Dosage spectrophotométrique différentiel de l'aluminium par emploi du Chromazurol S. *Zh. Anal. Khim. SSSR*, 19 (10), pp. 1204-1209.
- THIKONOV (V.N.) - 1965. — Photometric determination of aluminium with Xylenol Orange. (a) *Zh. Anal. Khim. SSSR*, 20 (9), pp. 941-946.
- THIKONOV (V.N.) - 1965. — Les méthodes complexométriques de dosage de l'aluminium : mise au point. (b) *Zh. Anal. Khim. SSSR*, 20 (11), pp. 1219-1225.
- THOMAS (G.W.) - 1960. — Forms of aluminium in cation exchangers. *Trans. 7th Intern. Cong. Soil Sci. (Madison)*, 2, pp. 364-369.
- THORP (J.), CADY (J.G.), GAMBLE (E.E.) - 1959. — Genesis of Miami silt loam. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23, pp. 156-161.
- TITKOVA (N.F.) - 1968. — Chromazurol method for determining the aluminium content of soils and natural water. *Soil Sci.*, 13, pp. 1809-1813.
- TIURIN (B.A.) - 1958. — Gisements de bauxite à gibbsite de la région à minerais bauxitiques d'Amangelda dans le Kazakhstan central. In « Les bauxites, leur minéralogie, leur genèse ». Moscou. Trad. BRGM, 22 p.
- TOMLINSON (W.H.), MEIER (A.E.) - 1937. — On the origin of montmorillonite. *Amer. Miner.*, 22, pp. 1124-1127.
- TOUBES (R.O.), BERMUDEZ (P.J.) - 1968. — X-ray fluorescence study of granite biotites. Determination of iron, manganese, titanium, calcium, potassium, silicon and aluminium. *Ann. Quim.*, 63 (3), pp. 311-314.
- TRAMBOUZE (Y.) - 1961. — In « Nouveau Traité de Chimie Minérale ». Tome VI, l'Aluminium, pp. 487-668.
- TRAUTH (N.), LUCAS (J.) - 1967. — Relation entre le comportement thermique des montmorillonites et leur composition chimique. 92^e Cong. Nat. Soc. Sav. Strasbourg et Colmar, t. II, pp. 329-338.
- TRAUTH (N.), LUCAS (J.) - 1968. — Apport des méthodes thermiques dans l'étude des minéraux argileux. *Bull. Group. Franç. Argiles*, XIX, 2, pp. 11-24.
- TRAUTH (N.), PAQUET (H.), LUCAS (J.), MILLOT (G.) - 1967. — Les montmorillonites des vertisols lithomorphes sont ferri-fères : conséquences géochimiques et sédimentologiques. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 264, D, pp. 1577-1579.
- TRAUTH (N.), SOMMER (F.), LUCAS (J.) - 1969. — Etude géochimique d'une série sédimentaire paléogène dans le bassin de Paris. *Bull. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine*, 22, 4, pp. 279-310.

- TRICART (J.), CAILLEUX (A.) - 1969. — Traité de géomorphologie. IV. Le modelé des régions sèches. *SEDES, Paris*, 472 p.
- TRICHET (J.) - 1970. — Contribution à l'étude de l'altération expérimentale des verres volcaniques. Thèse Sci. Paris. *Trav. Cah. Géol. E.N.S. Paris*, 152 p., VII pl.
- TRICHET (J.), SELLA (C.) - 1968. — Etude de la structure des verres volcaniques. Relation avec leur mode de formation et d'altération. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, D, 267, pp. 1084-1086.
- TRICHET (J.), SVORONOS (D.) - 1968. — Etude des premiers stades d'altération d'un verre volcanique. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, D 266, pp. 1207-1209.
- TROCHAIN (J.L.) - 1940. — Contribution à l'étude de la végétation du Sénégal. *Mém. IFAN Dakar*, n° 2, 433 p. Paris.
- TRUBINA (K.N.) - 1958a. — Croûte d'altération latéritique ancienne dans la région des gisements de bauxite du Nord du Lac Onéga. *Trad. BRGM*, 17 p.
- TRUBINA (K.N.) - 1958b. — Dépôts bauxitiques du bassin de Moscou. Les bauxites, leur minéralogie, leur genèse. *Moscou. Trad. BRGM*, 13 p.
- TSUCHIYA (T.), KURABAYASHI (S.) - 1959. — Advances in clay. *Science Japan*, 1, pp. 113-120.
- TSUJI HARUO, KUSAKA YUZURU - 1968. — Activation analysis of silicon and aluminium with 14 MeV neutrons. *Bunseki Kagaku*, 17 (7), pp. 864-870.
- TU MEN-CHAO - 1961. — Humus and its role in the genesis of certain tropical and subtropical soils of China. *Sov. Soil Sci.*, 12, pp. 1346-1356.
- TURNER (R.C.) - 1965. — Some properties of aluminium hydroxides precipitated in the presence of clays. *Canad. J. Soil Sci.*, 45, pp. 331-336.
- TURNER (R.C.) - 1967. — Aluminium removed from solution by montmorillonite. *Canad. J. Soil Sci.*, 47, 3, pp. 217-222.
- TURNER (R.C.) - 1968. — Conditions in solution during the formation of gibbsite in dilute Al salt solutions. 2. Effect of length of time of reaction on the formation of polynuclear hydroxyaluminium cations, the substitution of other anions for OH⁻ in amorphous Al(OH)₃ and the crystallisation of gibbsite. *Soil Sci.*, 106, 5, pp. 338-344.
- TURNER (R.C.), BRYDON (J.E.) - 1965. — Factors affecting the solubility of Al(OH)₃, precipitated in the presence of montmorillonite. *Soil Sci.*, 100, pp. 176-181.
- TURNER (R.C.), BRYDON (J.E.) - 1967. — Effect of length of time of reaction on some properties of suspensions of Arizona bentonite, illite and kaolinite in which aluminium hydroxide is precipitated. *Soil Sci.*, 103, 2, pp. 111-117.
- TURNER (R.C.), NICHOL (W.E.), BRYDON (J.E.) - 1963. — A study of the lime potential. 3. Concerning reactions responsible for the magnitude of the lime potential. *Soil Sci.*, 95, pp. 186-191.
- TURNER (R.C.), ROSS (G.J.) - 1969. — Conditions in solution during the formation of gibbsite in dilute aluminium salt solutions. III. Hydroxyaluminium products of reactions during the neutralization of aluminium chloride solutions with sodium hydroxide. *Canad. J. Soil Sci.*, 49, 3, pp. 389-396.
- TURNER (R.C.), ROSS (G.J.) - 1970. — Conditions in solution during the formation of gibbsite in dilute Al salt solutions. IV. Effect of Cl concentration and temperature and a proposed mechanism for gibbsite formation. *Canad. J. Chem.*, 48, pp. 723-729.
- TYAPKINA (N.A.) - 1969. — Determination of mobile aluminium in Tamm's extracts. *Pochvovedenie, Sov. Soil Sci.*, n° 1, pp. 154-157.
- UGOLINI (F.C.) - 1967. — Soils of Mt Erebus Antarctica. *N.Z. J. Geol. Geophys.*, 10, pp. 431-442.
- VALETON (I.) - 1964. — Problems of boehmitic and diasporitic bauxites. In G.C. Amstutz (Ed.) *Sedimentology and ore genesis 2. Elsevier, Amsterdam*, pp. 123-129.
- VALETON (I.) - 1966. — Sur la genèse des gisements de bauxite du Sud-Est de la France. *Bull. Soc. Géol. Franç.*, VIII, pp. 685-701.
- VALETON (I.) - 1972. — Bauxites. Developments in soil science I. Elsevier Publ. Co. Amsterdam, 226 p.
- VAN BEMMELEN (R.W.) - 1941. — Origin and mining of Bauxite in Netherlands India. *Econ. Geol.*, 36, pp. 630-640.
- VAN DER MAREL (H.W.) - 1954. — Potassium fixation in Dutch soils: mineralogical analysis. *Soil Sci.*, 78, 3, pp. 163-179.
- VAN DER MERWE (C.R.), HEYSTEK (H.) - 1952. — Clay minerals of south african soil groups. Laterites and related soils. *Soil Sci.*, 74, pp. 381-401.
- VAN KERSEN (J.F.) - 1956. — Bauxite deposits in Surinam and Demerara (British Guiana). *Leid. Geol. Meded.*, 21, pp. 247-375.
- VAN LOON (J.C.) - 1966. — Separation and accurate determination of iron and aluminium in a single sample of silicate rock. *Talanta*, 13, 11, pp. 1555-1560.
- VAN LOON (J.C.) - 1968. — Determination of aluminium in high silica material. *At. Absorption Newsletter*, 7 (1), pp. 3-4.
- VAN LOON (J.C.), PARISSIS (C.M.) - 1969. — Scheme of silicate analysis based on the lithium metaborate fusion followed by atomicabsorption spectrophotometry. *Analyst*, vol. 94, n° 1125, pp. 1057-1062.
- VAN MOORT (J.C.), DE KIMPE (C.R.), HERBILLON (A.J.), FRIPIAT (J.J.) - 1966. — Néosynthèse d'un interstratifié chlorite-montmorillonite à partir de produits d'altération de la montmorillonite. *Bull. Soc. Franç. Miner. Crist.*, LXXXIX, pp. 89-99.
- VAN NORSTRAND (R.A.), HETTINGER (W.P.), KEITH (C.D.) - 1956. — A new alumina trihydrate. *Nature (London)*, 177, pp. 713-714.
- VAN SCHUYLENBORGH (J.) - 1965. — The formation of sesquioxides in soils. *Experimental pedology. Butterworth, London*, pp. 113-125.
- VASU (A.) - 1969. — Contribution to research methodology on amorphous substances in soils. *Stinta Solului*, 7, 3, pp. 40-49.
- VEITCH (F.P.) - 1904. — Comparison of methods for the estimation of soil acidity. *J. Amer. Chem. Soc.*, 26, pp. 637-662.
- VENEMA (K.C.W.) - 1963. — Some notes regarding mobile aluminium and iron in tropical soils. *Potash Tropical Agric.*, 6 (4), pp. 67-84.
- VERBITSKIY (P.G.), PANTYUKHIN (A.A.) - 1964. — Determination of the degree of desintegration of clay minerals during podzol formation. *Sov. Soil Sci.*, 13, pp. 1396-1399.
- VERIGINA (K.V.) - 1953. — Contribution à la caractérisation des processus de gleyification des sols. *Trudy Pochhev. Inst. Akad. Nauk URSS*, 41 p.
- VERIGINA (K.V.) - 1966. — Sur quelques méthodes de dosages des sesquioxides du fer et de l'aluminium totaux dans les sols. *Agrokhimija SSSR*, 1, pp. 141-145.
- VERNADSKI (V.I.) - 1922. — Sur le problème de la décomposition du kaolin par les organismes. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 175, pp. 450-452.
- VERNADSKY (V.I.) - 1938. — Biochemical role of alumina and silica in soils. *Dokl. A.N. URSS*, vol. 21, n° 3.
- VERNET (J.P.) - 1962. — Hypothèse sur la genèse de certains minéraux du groupe de la kaolinite dans une poche de sables sidérolithique du Mont Verache (Savoie). *Bull. Gr. Franç. Argiles*, 12, 8, pp. 47-57.
- VERNET (J.P.) - 1970. — L'ultra structure de l'hallowaysite massive. *Bull. Group. Franç. Argiles*, XXII, pp. 91-95.

- VILENSKY (D.G.) - 1957 - 1963. — Soil Science (édit. à Moscou, traduit à Jérusalem), 488 p.
- VILIGALLIS (A.), SCHNEIDER (G.) - 1969. — Préparation d'échantillons de silicates pour l'analyse par fluorescence X. Zect. Fresenius' Anal. Chem. Dtsch., 246, n° 2, pp. 115-118.
- VILLIERS (J.M. de), JACKSON (M.L.) - 1967a. — Cation exchange capacity variations with pH in soil clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31, pp. 473-476.
- VILLIERS (J.M. de), JACKSON (M.L.) - 1967b. — Aluminous chlorite origin of pH dependent cation exchange capacity variations. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31, pp. 614-619.
- VILLIERS (J.M. de), VAN ROOYEN (T.H.) - 1967. — Solid solution formation of lepidocrocite-boehmite and its occurrence in soil. *Clay Miner.*, 7, pp. 229-235.
- VINOGRADOV (A.P.), BOICHENKO (E.A.) - 1942. — The decomposition of kaolin by diatoms. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 37, 4, pp. 135-138.
- VLAMIS (J.) - 1953. — Acid soil infertility as related to soil-solution and solid phase effect. *Soil Sci.*, 75, pp. 383-394.
- VOÏNOVITCH (I.A.), LEFRANC-KOUBA (A.) - 1960. — Dosage volumétrique de Al_2O_3 dans les silicates. *Chim. Anal.*, 42 (II), pp. 543-556.
- VOÏNOVITCH (I.A.), LEGRAND (G.), HAMEAU (G.), KATZ (L.), LOUVRIER (J.) - 1967. — Effect of certain organic compounds on results of flame photometric determination of aluminium. *Zh. Analit. Khim.*, 22 (5), pp. 682-685.
- VOLK (V.V.), JACKSON (M.L.) - 1963. — In organic pH dependent cation exchange charge of soils. *Clays clay miner.*, 12, pp. 281-295.
- VOLKOV (A.N.) - 1958. — Les bauxites du Kazakhstan et leur genèse. In « les Bauxites, leur minéralogie, leur genèse » Moscou. Trad. BRGM, 31 p.
- VOLLENWEIDER (M.), STOCH (H.), STEELE (T.W.) - 1969. — Volumetric determination of aluminium in silicate materials. Nat. Inst. Repub. S. Afr. Lab. Method, NIM, 466, 11 p.
- VOLOBUYEV (V.R.) - 1959. — Role of the warm humid season in soil formation. *Sov. Soil. Sci.*, pp. 264-271.
- VOLOBUYEV (V.R.) - 1962. — Change in the content of silica, alumina and iron in soils in relation of hydrothermal conditions. *Sov. Soil Sci.*, 5, pp. 509-515.
- WACRENIER (Ph.) - 1961. — Mission de recherche de bauxite au Logone et au Mayo Kebbi (Tchad). *Bull. Inst. Equat. Rech. Et. Géol. Min.*, 14, pp. 37-41.
- WADA (K.) - 1959. — Reaction of phosphate with allophane and halloysite. *Soil Sci.*, 87, pp. 325-330.
- WADA (K.) - 1967. — A structural scheme of soil allophane. *Amer. Miner.*, vol. 52, pp. 690-708.
- WADA (K.), AOMINE (S.) - 1966. — Occurrence of gibbsite in weathering of volcanic materials at Kuroi Shibu, Kumamoto. *Soil Sci. Pl. Nut.*, 12, 4, pp. 25-31.
- WADA (K.), MATSUBARA (I.) - 1968. — Differential formation of allophane, «imogolite» and gibbsite in the Kitakami pumice bed. C.R. 8 Intern. Soil Sci. Cong. (Adelaide), III, pp. 123-131.
- WADA (K.), YOSHINAGA (N.) - 1969. — The structure of «Imogolite». *Amer. Miner.*, 54, pp. 50-71.
- WÄGEMANS (G.) - 1951. — Latérites et Bauxites. *Bull. Afric. Congo Belge.*, 42, pp. 567-574.
- WALKER (G.W.) - 1940. — The decomposition of biotite in soils. *Miner. Mag.*, 28, pp. 693-703.
- WALKER (G.F.) - 1950. — Trioctahedral minerals in the soil clays of North East Scotland. *Min. Mag.*, 29, pp. 12-84.
- WALKER (G.F.) - 1951. — Vermiculite and some related mixed layer minerals in «X-ray identification and structure of the clay minerals», ch. VII. *Miner. Soc. of G.B. soc. mono.*, pp. 199-223.
- WALKER (J.L.), SHERMAN (G.D.), KATSURA (T.) - 1969. — The iron and titanium minerals in the titaniferous ferruginous latosols of Hawaii. *Pacif. Sci.*, XXIII, 3, pp. 291-305.
- WALL (J.R.D.), WOLFENDEN (E.B.), BEARD (E.H.), DEANS (T.) - 1962. — Nordstrandite in soil from West Sarawak, Borneo. *Nature*, 196, 4851, pp. 264-265.
- WANNINEN (E.), RINGBOM (A.) - 1955. — Complexometric titration of aluminium. *Anal. Chim. Acta*, 12, pp. 308-318.
- WATANABE (Y.) - 1963. — Etude des argiles dans les sols au microscope électronique. II, Allophane et gels de synthèse. *Soil Sci. Pl. Nut.*, 9, 4, pp. 11-14.
- WATERMAN (G.C.) - 1962. — Some chemical aspects of bauxite genesis in Jamaica. *Econ. Geol.*, 57, pp. 829-830.
- WATSON (J.L.H.), PARSONS (J.), VALLEJO-FREIRE (A.), SOUZA-SANTOS (P.) - 1955. — X-ray and electron microscope studies of aluminium oxide trihydrates. *Koll. Zeits.*, 140, pp. 102-112.
- WATSON (J.P.) - 1962. — Formation of gibbsite as a primary weathering product of acid igneous rocks. *Nature*, 4859, pp. 1123-1124.
- WAYMAN (C.H.) - 1963. — Solid gas interface in weathering reactions. *Clays and clay minerals*, 13, pp. 84-94.
- WEAVER (C.E.) - 1965. — Potassium content of illite. *Science*, 147, 9658, pp. 603-605.
- WEBBER (B.N.) - 1959. — Bauxitisation in Pocos de Caldos district, Brazil. *Min. Eng.*, pp. 804-809.
- WEBBER (M.D.), CLARK (J.S.) - 1969. — Reactions of phosphate with aluminium and Wyoming bentonite. *Canad. J. Soil Sci.*, 49, 2, pp. 231-240.
- WEECKSTEEN (G.) - 1957. — Rapport préliminaire sur la bauxite de Fongo-Tongo. *Dir. Mines Géol. Cameroun, Yaoundé*, 17 p.
- WEED (S.B.), NELSON (L.A.) - 1962. — Occurrence of chlorite-like intergrade clay minerals in coastal plain, piedmont and mountain soils of north Carolina. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 26, pp. 393-398.
- WEIR (A.H.), GREENE-KELLEY (R.) - 1962. — Beidellite. *Amer. Mineral.*, 47, pp. 137-146.
- WEISER (H.B.) - 1929. — The physical chemistry of colour lakes formation V. Alizarin lakes. *J. Phys. Chem.*, pp. 1713-1723.
- WEISER (H.B.), MILLIGAN (W.O.) - 1942. — The constitution of inorganic gels. *Adv. Coll. Sc.*, 1, pp. 227-246.
- WEISER (H.B.), PORTER (E.E.) - 1927. — id. IV Alizarin lakes. *J. Phys. Chem.*, 31, pp. 1824-1839.
- WEISSE (J.G.) - 1947-1950. — Les Bauxites de l'Europe Centrale. *Mém. Soc. Vaudoise de Sc. Nat.*, 1, pp. 1-164.
- WEISSE (G. de) - 1963. — Bauxite latéritique et bauxite karstique. Symposium sur les bauxites, oxydes et hydroxydes d'aluminium. *Zagreb*, 1, pp. 7-29.
- WEISSE (G. de) - 1970. — Bauxite sur un atoll du Pacifique l'île de Renell dans l'archipel des Salomon. *Mineral Deposits*, 5, 2, pp. 181-183.
- WELCHER (F.J.) - 1953. — Organic analytical reagents. Vol. 1. *Van Nostrand, New York*, 442 p.
- WELLS (A.F.) - 1962. — Structural inorganic chemistry. 3rd Ed. *Clarendon Press. Oxford*, 1055 p.
- WEY (R.) - 1953. — Sur l'adsorption de l'anion phosphorique par la montmorillonite. *C.R. Acad. Sci., (Paris)*, 236, pp. 1298-1300.
- WEY (R.) - 1955. — Sur l'adsorption en milieu acide d'ions PO_4H_2 par la montmorillonite. *Bull. gr. Franç. Argiles.*, VI, pp. 31-34.
- WEY (R.), SIFFERT (B.) - 1961. — Réaction de la silice monomoléculaire en solution avec les ions Al^{3+} et Mg^{2+} . Genèse et synthèse des argiles. *Coll. Intern. CNRS Paris*, 105, pp. 11-23.

- WHITE (C.E.), MCFARLANE (H.C.E.), FOGT (J.), FUCHS (R.) - 1965. — Newfluorometric reagent for aluminium, N-sali-cylidene, 2-amino, 3-hydroxyfluorene. *Anal. Chem.*, 39 (3), pp. 367-369.
- WHITE (W.A.) - 1953. — Allophanes from Lawrence county, Indiana. *Amer. Miner.*, 38, pp. 634-642.
- WHITE (J.L.) - 1951. — Transformation of illite to montmorillonite. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 15, pp. 129-133.
- WHITTEMORE (O.J.Jr) - 1972. — Synthesis of siliceous mor-denites. *Amer. Miner.*, 57, pp. 1146-1151.
- WHITTIG (L.D.) - 1959. — Characteristics and genesis of a solodized solonetz of California. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 23, pp. 469-473.
- WICKLANDER (L.), ALEKSANDROVIČ (D.) - 1969. — Mineral analysis of swedish soils. I. Brown earths and podzols. *Lantb. Annal.*, 35, pp. 895-919.
- WILD (A.) - 1950. — The retention of phosphate by soil. A review. *J. Soil Sci.*, 1, pp. 221-238.
- WILD (A.) - 1953. — The effect of exchangeable cations on the retention of phosphate by clay. *J. Soil Sci.*, 4, pp. 72-85.
- WILKINSON (G.E.), GRAY (F.) - 1954. — A clay mineralogical study of certain reddish prairie soils of Oklahoma with an estimation of the montmorillonite and illite content. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 18, pp. 264-268.
- WILLIAMS (C.H.) - 1950. — Studies on soil phosphorus. *J. Agric. Sci.*, 40, 3, pp. 233-262.
- WILLSTÄTTER (R.), KRAUT (H.) - 1923. — Zur Kenntnis der Tonerde-Hydrate. (I. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele). *Ber. deuts. Chem. Ges.*, 56, pp. 149-162.
- WILLSTÄTTER (R.), KRAUT (H.) - 1923. — Über ein Tonerde-Gel von der Formel $Al(OH)_3$. (II. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele). *Ber. deuts. Chem. Ges.*, 56, pp. 1117-1124.
- WILLSTÄTTER (R.), KRAUT (H.) - 1924. — Über Wasser-arme Tonerde-Hydrate. (III. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele). *Ber. deuts. Chem. Ges.*, 57, pp. 58-63.
- WILLSTÄTTER (R.), KRAUT (H.) - 1924. — Über die Hydroxyde und ihre Hydrate in den verschiedenen Tonerde Gelen. (V. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele). *Ber. deuts. Chem. Ges.*, 57, pp. 1082-1091.
- WILSON (J.) - 1969. — A gibbsitic soil derived from the weathering of an ultrabasic rock ore the island of Rhum. *Scott. J. Geol.*, 5, pp. 81-89.
- WILSON (M.J.) - 1966. — The weathering of biotite in some Aberdeenshire Soils. *Miner. Mag.*, 35, pp. 1080-1093.
- WILSON (M.J.) - 1967. — The clay mineralogy of some soils derived from a biotite-rich quartz-gabbro in the Strathdon area, Aberdeenshire. *Clay Miner.*, 7, pp. 91-100.
- WILSON (M.J.) - 1970. — A study of weathering in a soil derived from a biotite-hornblende rock. I weathering of biotite. *Clay Min.*, 8, pp. 291-303.
- WISLICENUS (H.) - 1908. — Über die faserähnliche Tonerde (Fasertonerde) und ihre Oberflächenwirkungen (Adsorption). *Koll. Zeits.*, 2, 2, pp. 11-20.
- WOLFENDEN (E.B.) - 1961. — Bauxite in Sarawak. *Econ. Geol.*, 5, pp. 972-981.
- WOLLAST (R.) - 1961. — Aspect chimique du mode de formation des bauxites du bas-Congo. *Bull. Acad. Roy. Belge des Sc. O.M.*, 7, 3, pp. 468-489.
- WOLLAST (R.) - 1963. — Confrontation des données thermodynamiques et expérimentales. *Bull. Sean. Ac. Roy. Belge Sc. O.M.*, 2, pp. 392-412.
- WOLLAST (R.) - 1967. — Kinetics of the alteration of K feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 31, pp. 635-648.
- WRIGHT (K.E.) - 1937. — Effect of phosphorus and lime in reducing aluminium toxicity. *Plant Physiol.*, 12, pp. 135-181.
- WYTTEBACH (A.), DUKALAS (H.) - 1968. — Determination by instrumental activation analysis of aluminium, magnesium, calcium, sodium, manganese and vanadium in rocks. *Chimia.*, 22, 12, pp. 484-487.
- YAALON (D.H.) - 1955. — Notes on the mineralogy of the major soil types of Israel. *Bull. Res. Council. Israel.*, 5B, 2, pp. 168-178.
- YAALON (D.H.) - 1955. — Clays and some non-carbonate minerals in limestones and associated soils of Israel. *Bull. Res. Council. Israel.*, 5B, 2, pp. 161-167.
- YAALON (D.H.), NATHAN (Y.), KOYUMDISKY (H.), DAN (J.) - 1966. — Weathering and catenary differentiation of clay minerals in soils on various parent materials in Israel. *Proc. Internat. Clay Conf.*, pp. 187-198.
- YOSHINAGA (N.), AOMINE (S.) - 1962. — Allophane in Ando Soils. *Soil Sci. Pl. Nutr.*, 8, 2, pp. 6-12.
- YOSHINAGA (N.), YAMAGUCHI (M.) - 1970. — Adsorption of poly-phosphates by allophane. *Soil Sci. Pl. Nutr.*, 16, 3, pp. 121-127.
- YOUELL (R.F.) - 1960. — An electrolytic method for producing chlorite like substances from montmorillonite. *Clay Miner. Bull.*, 4, pp. 191-195.
- YUAN (T.L.) - 1959. — Determination of exchangeable hydrogen in soils by a titration method. *Soil Sci.*, 8, pp. 164-167.
- YUAN (T.L.) - 1960. — Soil acidity and aluminium status as affected by some neutral salts. *Trans. 7th Int. Cong. Soil Sci. (Madison)*, 2, pp. 152-160.
- YUAN (T.L.) - 1963. — Some relationships among hydrogen, aluminium and pH in solution and soil system. *Soil Sci.*, 95, pp. 155-163.
- YUAN (T.L.) - 1965. — A survey of aluminium status in Florida soils. *Soil Crop. Sci. Soc. Fla. Proc.*, 25, pp. 143-152.
- YUAN (T.L.), BRELAND (H.L.) - 1969. — Evaluation of atomic absorption methods for determinations of aluminium, iron and silicon in clay and soil extracts. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, 6, pp. 868-872.
- YUAN (T.L.), FISKELL (J.G.A.) - 1959. — Aluminium studies. Soil and plant analysis by modification of the aluminon method. *J. Agr. Food Chem.*, 7, pp. 115-117.
- YUAN (T.L.), ROBERTSON (W.K.), NELLER (J.R.) - 1960. — Forms of newly fixed phosphorus in three acid sandy soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, 24, pp. 447-450.
- YULE (J.W.), GLENDA (A.S.) - 1969. — Rapid method for decomposition and analysis of silicates and carbonates by atomic-absorption spectroscopy. *Atom. Absorption Newsl.*, 8 (2), pp. 30-33.
- ZABOYEVA (I.V.) - 1958. — Gley podzolic soils. *Sov. Soil Sci.*, pp. 237-244.
- ZABOYEVA (I.V.) - 1965. — Gley podzolic soils of the north east european U.S.S.R. *Sov. Soil. Sci.*, pp. 745-755.
- ZALIBEKOV (Z.G.) - 1965. — Separation of cinnamon-brown soils on the Aktashsk submontane Dagestan plain. *Sov. Soil. Sci.*, pp. 1158-1165.
- ZANS (V.A.) - 1959. — Recent views on the origin of bauxite. *Geonotes*, 1, 5, pp. 123-132.
- ZANS (V.A.), LEMOINE (R.G.), ROCH (E.) - 1960. — Les calcaires « latéritisés » des grandes Antilles. *C.R. Som. Soc. Géol. Franç.*, pp. 177-178.
- ZANS (V.A.), LEMOINE (R.G.), ROCH (E.) - 1961. — Genèse des bauxites des Caraïbes. *C.R.S. Acad. (Paris)* 252, pp. 3302-3304.
- ZENTAI (P.), BASSA (Za.) - 1967. — Spectral method for complete rock analysis. *Proc. Int. 14th, Colloq. Spectrosc.* 2, pp. 1033-1040.
- ZVEREVA (T.S.) - 1968. — Transformation des minéraux argileux par la podzolisation. *C.R. 9th Intern. Soil Cong. (Adelaide)*, 3, pp. 91-99.

Index

A

- Absorption atomique 124
Absorption dans l'infrarouge 125
Accumulateur (d'Al) 16, 163
Acidimétrie (dosage par) 116
Acidité d'échange 84, 87
Acidité hydrolytique 84
Activation de neutrons (dosage par) 127
Adamaoua 214, 215, 216
Aegyrine 40
Affinage 220, 224, 226
Afrique Centrale 203
Afrique du Nord 193
Afrique du Sud 193, 195
Agradation 133, 166
Alaska 181, 183, 184
Albite 38, 156
Alexandrie 193
Alizarine sulfonée 21, 123
Allemagne 57
Allevardite 50
Allitisation 16, 149
Allochtonie 219, 230
Allochtonie absolue 224
Allophane 36, 79, 145, 165, 204
Almandin 40
Altération 33, 105, 106, 133, 135, 137
Altération (Agents de l') 135
Altération des feldspaths 156
Altération des ferromagnésiens 160
Altération des micas 159
Altération des minéraux argileux 161
Aluminate 22, 23
Alumine amorphe 34, 35, 61, 106, 189, 203, 204
Aluminium 13
Aluminium adsorbé 90
Aluminium échangeable 30, 89, 106, 110
Aluminium extractible 30, 106, 109
Aluminium interfoliaire 51, 167
Aluminium libre 106, 108
Aluminium mobile 30, 106
Aluminium total 106, 107
Aluminium (dans les animaux) 17
Aluminium (dans les roches) 13, 14
Aluminium (dans les plantes) 17
Aluminium (et l'échange des cations) 91
Aluminium (préparation du métal) 14
Aluminon 118
Alumino-siliceux (Produits) 25, 26, 64, 165
Alumogel 34
Alumo-hydrocalcite 57
Alumo-limonite 57
Alun 88, 93
Alunite 58
Amalgame d'aluminium 61
Amas radiciforme 212
Amérique du Nord 191
Ammersoitte 45
Amphibole 40, 137
Analcime 74, 76, 201
Andalousite 39, 40
Andosol 165, 204
Angara 225
Anorthite 38
Antarctique 181
Antigibbsite (effet) 167, 170
Antilles 197
Antrim 230
Argentine (Rép.) 184, 195
Argillique (horizon) 196
Aride (mois) 181
Arizona 58
Arkansas 57, 206, 230, 231
Attapulgitte 40
Augelite 58
Augite 40, 137
Australie 184, 193, 195

B

Barrandite 58
 Bauxite 14, 57, 209, 217, 218, 226, 227
 Bayerite 54, 55, 66
 Beidellite 48, 184, 200, 201
 Benzoate (d'Ammonium) 115
 Bintan 212
 Biorhexistasie 224
 Biotite 160
 Bisiallitisatation 16, 149
 Boehmite 55, 67, 175, 218, 227, 230, 231

Brésil 195, 227
 Brisbane 195
 Bromatométrie (de Al) 117
 Brucite 42
 Brun acide (sol) 190
 Brun arctique (sol) 183
 Brun lessive (sol) 190
 Brunifie (sol) 189
 Brunizem 191

C

Calcifuges, calcicoles (plantes) 98
 Californie 193
 Cameroun 198, 201, 212, 215, 229
 Canada 181
 Carapace argilo-sableuse 198
 Carélie 231
 Caspienne (mer) 193
 Cémentation (zone de) 146
 Cendres volcaniques 145
 Chabasie 38, 74
 Charge permanente 87
 Charge variable 88
 Charleston 195
 Chelation 21, 136, 188
 Cheluviation 136, 189
 Chernozem 190
 Chili 181, 184
 Chine 195, 229
 Chinois (climat) 195
 Chlorite 42, 189, 191
 Chlorite alumineuse 43, 51
 Chlorite gonflante 50
 Chott 205
 Chromatographie 128
 Chromazurol 120
 « Cinnamon-Brown » (sol) 194
 Citrique (acide) 21
 Classification périodique des éléments 19
 Clathrate 21
 Cliachite 34

Climat 139, 179
 Clinoptilolite 38
 Colloforme 223
 Colorado 58
 Colorimétrie 118
 Complexation 20, 27, 163
 Complexométrie 118
 Conakry 198
 Concentration/pH 22
 Concrétion 211
 Conductimétrie 129
 Congo 201
 Congolais (climat) 202
 Continental intercalaire 198
 Continental terminal 198
 Coordination (nombre de) 20, 33
 Cordierite 40
 Corindon 57, 230
 Corrensie 50
 Côte d'Ivoire 201, 215
 Courbe de titration 85
 Crandallite 58
 Croute d'altération 146, 148
 Cryolite 14
 Cryptopodzolique (sol) 190
 Cuba 198
 Cuirasse 200, 213, 227, 239
 Cuivre (dans bauxites) 219
 Cupferron 112
 Cuvette tchadienne 199, 200

D

Dawsonite 57
 DCTA 117
 Dégradation 133, 167
 Delta Central Nigérien 199
 Demi-orange 144, 202
 Départ (zone de) 147
 Désagrégation 142, 205

Désertique (milieu) 205
 Diagenèse 156
 Diaspore 55, 218, 227, 230, 231
 Disthène 39, 161
 Dosage (de Al) 114 et suite
 Drainage 153

E

Ecosse 192
 EDTA 116
 Effet bénéfique (de Al) 92
 Eluviation 219, 220
 Emeri 57

Epidote 40, 161
 Equatorial (milieu) 201
 Equatorial (régime) 201
 Eriochrome cyanine 119
 Ethiopie 198, 201

F

Feldspaths 20, 37
 Feldspathoïdes 20
 Ferrallitique (sol) 196, 199, 202
 Ferrolyse 200, 201
 Ferron 121
 Ferrugineux tropicaux (sols) 200
 Feux de brousse 163

Fire-clay 52
 Fluorescence X 126
 Fluorimétrie 126
 Fongo-Tongo 212
 Fouta-Djalon 215
 Froid (mois) 180
 Fulvique (acide) 21, 164

G

Gabon 198, 201
 Garrigue 193
 Gels aluminosiliciques 64
 Ghana 201, 215, 229, 280
 Gibbsite 53, 54, 62, 65, 171, 172, 175, 192, 196, 202, 203, 213, 218, 227
 Glacial (mois) 180
 Glacial Till 186, 189
 Glaciation 186
 Gley 183
 Gley de Toundra (sol à) 183
 Goethite 218
 Gondwana 215, 227

Gran Chaco 199
 Granite 144
 « Gray brown podzolic » (sol) 190, 197
 Grenats 40
 Grille climatique de Péguy 180
 Groenland 181
 Grossulaire 40
 Grumosol 191
 Grundite 44
 Guinée 215, 229
 Guinéen (climat) 197
 Guyanes 210, 216, 226, 227

H

Haematoxyline 123
 Haïti 55, 229
 Halloysite 55, 170, 203, 204
 Halloysite glomérulaire 53
 Halomorphe (sol) 200
 Haute-Volta 215
 Hawaii 30, 57, 199, 212, 229
 Hectorite 97
 Hématite 218
 Héli ombrophile (forêt) 198
 Héritage 133, 184, 194
 Himalaya 181
 Honduras 56
 Hongrie 58
 Hornblende 40

Humique (acide) 164
 Hydralsite 76
 Hydrangea (effet de Al sur) 93
 Hydrobiotite 50, 160
 Hydrolyse (de Al) 22
 Hydrolyse alcaline 137, 138
 Hydrolyse des silicates 135, 136, 137, 155, 202, 203, 204,
 Hydromica 50, 184, 191, 205
 Hydromorphe (sol) 204
 Hydrophlogopite 160
 Hydrous mica 50, 184
 Hydroxydes d'aluminium 65, 159
 Hydroxydes mixtes 67
 Hydroxyquinoléine *cf.* Oxine

I

Illimérisation 189
 Illinois 44
 Illite 43, 44, 184, 189, 190, 191, 194, 196, 200, 202
 Illite ferrifère 45
 Illite gonflante 45
 Illite ouverte 45
 Imogolite 37, 165
 Inde 198, 201, 210, 229
 Indonésie 201, 212
 Indonésien (climat) 202

Inselberg 145
 « Intemperismo » 133
 Intercalaire (Al) 50, 72
 Interstratifié (minéral) 49, 50
 Ion basique 33
 Ion hydroxyle 23
 Irlande 230
 Isohumique (sol) 190
 Isthme durancien 220, 223

J

Jamaïque 229
 Japon 192, 195, 212

Jarosite 58
 Jeltozem 196

K

Kaolinite 52, 70, 158, 184, 189, 194, 196, 197, 199, 200, 203
 Kaolinite (altération de) 170, 171
 Kaolinite (genèse de) 169, 170, 172
 Kaolinite (synthèse de) 70, 71, 169
 Karst 218, 226

Kashmir 229
 Kazakhstan 193, 223, 229
 Koro 216, 229
 Kursk 191
 Kutch 217, 226, 229

L

Latérite 196, 197, 202, 225, 230
 Latéritique (sol) 196
 Latium 58
 Leptochlorite 43
 Lessivage 189
 Leucite 38
 Leucophosphate 59
 Liban 193, 194

Lipari (Iles) 58
 Lithomarge 146
 Loess 143, 186, 190, 205
 Loretime 121
 Los (Iles) 146
 Loyauté 55, 229
 Lumogallion 127 °

M

Madagascar 197, 198, 199, 201, 203, 205, 212
 Malaisie 201, 229
 Malawi 229
 Maquis 153
 Maroc 193
 Massif Central 192
 Matière organique 161
 Maurice (Ile) 197
 Méditerranéen (milieu) 193
 Mélilite 40
 Métahalloysite 53

Métamorphisme 156
 Mexique 193, 198, 199
 Mica 43, 189
 Microcline 38
 Minéraux argileux à couches d'Al 50
 Minéraux argileux (teneur en Al) 13
 Minéraux argileux (synthèse) 72
 Minéraux primaires 14, 33
 Minéraux secondaires 33
 Minervite 59
 Minyulite 198

Monosiallisation 16, 149
 Montmorillonite 45, 48, 157, 168, 188, 190, 191, 194, 196, 200, 201
 Montmorillonite-Al 51, 73, 196, 197
 Montmorillonite (synthèse) 72
 Mor 190
 Moraine 205

Mordénite 38
 Morin 122
 Mozambique 198
 Mull 189, 190
 Mur 217, 218
 Muscovite 43, 159

N

Natrojarosite 58
 Naxos 57
 Néof ormation 134, 194
 Néphéline 38
 Ngaoundal 213
 Nice 193
 Nigéria 199, 201, 215
 Nitrique (acide) 135

Nitrobenzène 53
 Nodule 212
 Nombre de coordination 20, 33
 Nontronite 48
 Nordstrandite 55
 Norvège 156
 Nouvelle Zélande 184, 229
 Numéro atomique 19

O

Ombrophile (forêt) 202
 Onega (lac) 225
 Optimum (mois) 181, 185
 Orégon 230, 231, 283
 Orombo-Boka 215
 Orthose 38

« Outwash » 186
 Oxalique (acide) 165, 181
 Oxine 115, 117, 121, 126
 Oxisol 196, 236
 Oxydation 136
 Oxydes d'Al 68, 115

P

Pain d'épice 147, 159
 Palagonite 145
 Pallite 59
 Palmeraie 59
 PAN 127
 Palygorskite 40, 41
 « Parabraunerde » 190
 pH d'Abrasion 139
 Philippsite 38, 74
 Phlogopite 159
 Phosphate d'alumine 74, 94
 Phosphatolyse 97
 Phytique (acide) 21
 Pistachite 40
 Plagioclase 192
 Planosol 191, 200
 Pluviothermique (mois) 181
 Podzol 51, 168, 187, 188, 189, 193, 204
 Podzol à gley 184, 188

Podzolisation 188
 Polarographie 128
 Pontachrome blue black R 126
 Potentiel ionique 24
 Potentiel redox 200
 Potentiométrie 128
 Prairie 191
 Procédé Bayer 22, 65
 Procédé Deville-Pechiney 22, 66
 Procédé Pedersen 22
 Processus d'altération 136
 Produit de solubilité 94
 Pseudo-boehmite 62, 63, 67
 Pseudo-chlorite 50
 Pseudo-gley 184
 Pyrite 223
 Pyrope 40
 Pyrophyllite 41
 Pyroxène 40, 137

Q

Queensland 280

R

Rapport Silice/Alumine 150
« Reddish-Brown Lateritic Soil » 196
« Reddish-Cinnamon-Brown Soil » 194
« Reddish Prairie » Soil 191
« Red-Yellow Podzolic Soil » 196, 197
Regur 201
Relief 141

Remaniement 216
Roche calcaire 144
Roche grenue 144
Roche pourrie 146
Roche sédimentaire 13
Rouge méditerranéen (sol) 194
Rouge tropical (sol) 200

S

Sables roux 198
Sahélien (climat) 197, 198
Salair (URSS) 57
Samos 57
Samosite 57
Saprolite 146
Savane 198, 202
Sayan (URSS) 229
Scarbroite 58
Schiste 143
Sempervirente (forêt) 202
Sénégal 58
Sensibilité (des plantes à l'Al) 89
Séparation (de Al des autres métaux) 111
Sépiolite 40, 41
Séquence d'altération 166, 167, 168, 176
Sericite 146, 157
Seychelles (Iles) 205
Sial 14
Sibérie 181, 183, 184, 225, 229, 231
Silice 137
Sillimanite 39
Sima 14
Smectite 47
Solochrome violet RS 126
Solonetz 200

Solonetz solodisé 200
Solum 147
Soluviation 136
Somalie 198
Soudanien (climat) 197, 198
Soufrés (produits) 219, 223
Spectrographie (par émission X) 125
Spectrométrie d'arc 125
Spectrométrie de flamme 125
Spessartite 40
Spinelle 39
Staurotide 39
Steppe 191, 193
Sterretite 59
Stilbazo 124
Stilbazochrome 124
Subtropical (milieu) 195
Subtropical (régime) 195
Sudoite 43
Sunda 229
Surface (d'aplanissement) 214, 215
Surigao 202
Syénite néphélinique 210, 213, 230
Synthèse 134
Système d'agression 156

T

Taiga 183
Taky 205
Taranakite 59, 74, 94
Tasmanie 229
Tchad 216
Tempéré (milieu) 184
Terra Rossa 221
Test Fieldes et Perrot 36
Texas 191
5-Thiocyano - 8-Hydroxyquinoleine 122
Tikhvin 229
Tillite 143

Titané (produit) 219
Toit 217, 218, 225
Toundra 183
Tosudite 43
Toxicité (de l'Al) 91
Toxicité (causes physiologiques) 90
Toxicité (effet sur les plantes) 93
Toxicité (lutte contre) 91
Tropical (milieu) 197
Tropical (région climatique) 197
Trophile (forêt) 198

U

Ultisols 196
Uronide 164
Uronique (acide) 21
URSS 57, 58, 187, 191, 193

Uruguay 195
USA 184, 189, 191, 195
Utah 58

V

Valence (de l'Al) 19
Var 225
Variscité 58, 74, 94
Végétation (et concentration de l'Al) 163
Vermiculite 45, 157, 167, 168, 189, 190, 194, 196, 197

Vermiculite-Al 45, 72, 196, 197
Vertisol 201
« Verwitterung » 133
Vietnam 199
Vychevda 184

W

Washington 230
Wavellite 58, 94
Weathering 133
Weipa 229

Winnipeg 191
Wisconsin 37
Wyoming 58

X

Xérophile (végétation) 198
Xylénol orange 117, 120

Y

Yenissei 225

Z

Zaïre 216, 229
Zéolite 22, 38, 71, 74, 201
Zone d'altération 146

**OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ET TECHNIQUE OUTRE-MER**

Direction Générale :

24, rue Bayard, 75008 PARIS

Services Scientifiques Centraux :

Service Central de Documentation :

70-74, route d'Aulnay - 93140 BONDY

Fabrication - Coordination : H. DARDENNE.

IMP. M. BON - VESOUL
O. R. S. T. O. M. Éditeur
D.L. éditeur, 4^e trim. 1973
D.L. Imprimeur N° 1882